PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 4/5 — 1. März 1929 — 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 6 am 1. März 1929.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

H. Benndorf, Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der Atmosphäre. I. S. 97.

Originalmitteilungen:

G. v. Békésy, Zur Theorie des Hörens. S. 115.

L. Vieth, Die Heitlersche Theorie der konzentrierten Lösungen. S. 126.

H. Bauer, Über Zerstreuung und Brechung der Materiewellen. S. 139.

H. J. Seemann, Zur elektrischen Leitfähigkeit des Carborunds. S. 143.

Personalien. S. 144.

Stellenangebote. S. III.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der Atmosphäre.

Von H. Benndorf.

I. Sondierung der Atmosphäre mittels Schallstrahlen.

§ 1. Allgemeiner Überblick.

Die merkwürdigen und auf den ersten Blick ganz unerklärlichen Erscheinungen, die sich beim Studium der Ausbreitung von Radiowellen gezeigt und ihre Ursache in der Beschaffenheit der Atmosphäre in Höhen über 80 km haben, hat das Interesse weiterer Kreise an der Beschaffenheit der Atmosphäre erweckt; es mag daher gerechtfertigt sein an dieser Stelle einen kurzen Überblick über die Methoden zu geben, die uns gegenwärtig zur Erforschung der Atmosphäre zur Verfügung stehen.

Die Erdatmosphäre besteht bekanntlich aus zwei ziemlich scharf getrennten Schichten, einer unteren, im Mittel bis etwa 12 km reichenden Turbulenzzone (Troposphäre) und der darüber lagernden Stratosphäre.

Die Troposphäre ist charakterisiert durch das Vorhandensein aufsteigender Luftströme, die durch die ungleichmäßige Erwärmung der Erde, durch die Sonnenstrahlung hervorgerufen sind und infolge adiabatischer Abkühlung eine Temperaturabnahme mit zunehmender Höhe hervorrufen. Infolge der stetigen Durchmischung ändert sich auch die Zusammensetzung der Luft in der Troposphäre nicht merklich mit der Höhe.

Da die obere Grenze der Troposphäre mit der Höhe, bis zu der gegenwärtig bemannte Luftfahrzeuge aufsteigen können, annähernd zusammenfällt, ist die physikalische Beschaffenheit der Troposphäre im wesentlichen bekannt, jedenfalls prinzipiell direkt der Beobachtung zugänglich.

Anders steht es mit der Stratosphäre. Aus Registrierballonaufstiegen kennen wir Temperaturverlauf und Feuchtigkeit nur bis etwa 30 km Höhe; die Luftströmungen sind mit Pilotballons bis etwa 20 km Höhe beobachtbar.

Was wir sonst über die Stratosphäre wissen, bzw. zu wissen glauben, beruht teils auf Folgerungen aus der Thermodynamik und der kinetischen Gastheorie, teils auf indirekten Schlüssen aus Beobachtungen von Phänomenen, die sich in ihr abspielen. Erfahrungen aus fast allen Gebieten der Physik müssen herangezogen werden, um solche Schlüsse zu ermöglichen.

Es ist natürlich nicht möglich, im Rahmen dieses Berichtes alle Daten zusammenzustellen, die sich auf die Stratosphäre beziehen; es sollen nur die wichtigsten Wege beschrieben werden, auf denen wir unsere Kenntnisse erlangt haben bzw. auf denen wir weitere zu erhalten hoffen dürfen. Eine kurze und hübsche Übersicht dieses Gebietes hat J. Bartels[1]) gegeben, auf die zur Ergänzung des unten Gesagten verwiesen wird[2]).

1. Grenze und Bewegungszustand der Atmosphäre. Durch Beobachtungen von C.

1) Naturwiss. **16**, 301, 1928.

2) Inzwischen ist ebenfalls von J. Bartels ein ausführlicher Artikel über die höchsten Atmosphärenschichten erschienen. Ergeb. d. exakt. Naturw. **7**, 114, 1928.

Störmer ist einwandfrei nachgewiesen, daß Nordlichter unter Umständen noch in 1000 km Höhe aufleuchten können, daß in dieser Höhe also noch merkliche Spuren von Materie vorhanden sein müssen. Hingegen folgt aus Überlegungen der kinetischen Gastheorie, daß eine Grenze der Atmosphäre nicht besteht, sondern daß sie kontinuierlich in ein äußerst verdünntes Weltraumgas übergeht. Während der Koeffizient der inneren Reibung μ der Luft von der Dichte ϱ unabhängig ist, wird die kinematische Zähigkeit $\nu = \mu/\varrho$ in den höheren Luftschichten außerordentlich groß, so daß Bewegungen der Luft, die nur durch Trägheitskräfte aufrecht erhalten werden, außerordentlich rasch abklingen müssen. Einige wenige Angaben über Windströmungen in der höheren Stratosphäre sind durch Beobachtungen der Rauchschweife von Meteoren und der leuchtenden Nachtwolken (80 km) gewonnen worden; auf der Nordhalbkugel scheinen zwischen 30 und 80 km Höhe Ostwinde, darüber hinaus Westwinde vorzuherrschen. Sollte sich die Wegenersche Hypothese bewahrheiten, daß die leuchtenden Nachtwolken aus Eiskristallen bestehen, müßte man annehmen, daß in den unteren Schichten der Stratosphäre noch vertikale Konvektionsströme auftreten können (Hochtroposphäre)[1]).

2. Temperatur der Atmosphäre. Messungen mit Registrierballons haben gezeigt, daß in den unteren Schichten der Stratosphäre bis etwa 30 km konstante Temperatur von etwa 220° abs. vorherrscht. Auf Grund einer, auf sehr vereinfachten Annahmen beruhenden und nicht ganz stringenten Theorie des Strahlungsgleichgewichtes haben die Meteorologen bis in die jüngste Zeit angenommen, daß die ganze Atmosphäre die Temperatur von 220° besitze. Indessen weisen neuere Tatsachen darauf hin, daß sich in 40—60 km eine Schichte warmer Luft (etwa 300 abs.) befindet. Zuerst haben dies Lindemann und Dobson[2]) auf Grund eines allerdings nicht voll überzeugenden Versuches einer Theorie der Meteore geschlossen; dagegen geben die Beobachtungen der Schallausbreitung, wie unten näher ausgeführt wird, einen sichereren Anhaltspunkt dafür. Die Existenz einer Ozonschichte in etwa 50 km Höhe, die neuere Beobachtungen wahrscheinlich gemacht haben, würde eine solche Temperaturzunahme physikalisch verständlich erscheinen lassen. Vegards Annahme, daß die grüne Nordlichtlinie an Stickstoffkristallen erregt wird, würde eine Temperatur von + 35° abs. in Nordlichthöhe erfordern; sie ist jedoch hinfällig geworden durch den Nachweis von Mc. Lennan und G. Cario[1]), daß die grüne Nordlichtlinie durch Sauerstoff hervorgerufen ist und durch die Arbeit von H. Pelzer[2]), die zeigt, daß aus thermodynamischen Gründen die Existenz von festem Stickstoff in der Atmosphäre nicht möglich ist. Es ergibt sich somit folgendes Bild des Temperaturzustandes der Atmosphäre. In der Troposphäre nimmt die Temperatur im Mittel angenähert linear ab bis auf etwa 220° abs., dann bleibt die Temperatur bis etwa 30 km Höhe konstant und steigt weiter oben ziemlich schnell bis zu einem Werte von 300° abs. (und darüber) in 40—60 km Höhe; wie der Temperaturverlauf weiter oben ist, ist unbekannt.

3. Druck, Dichte und Zusammensetzung der Atmosphäre. Kennt man Temperatur und Zusammensetzung der Atmosphäre und damit das mittlere Molekulargewicht μ der Luft in verschiedenen Höhen, so ergeben sich Druck und Dichte aus den Beziehungen

$$dp = -\varrho g d h \quad \text{und} \quad p = \frac{\mathfrak{R}}{\mu}\varrho T .$$

So lange es nicht gelingt Luftproben aus großer Höhe einzufangen, wird eine Bestimmung der Bestandteile der Luft nur auf spektroskopischem Wege zu gewinnen sein. Das Absorptionsspektrum der Atmosphäre sowie die Spektren des Nordlichtes und der Meteore können dazu dienen. Mit Sicherheit ist bis jetzt nur das Ozon durch sein Absorptionsspektrum, der Stickstoff und in 100 km Höhe noch minimale Spuren von O durch die grüne Nordlichtlinie nachgewiesen.

Die Zusammensetzung der Troposphäre ist bekannt; sie besteht, abgesehen von den Gasen, die in variablen Mengen vorkommen (H_2O, CO_2, O_3, NH_3, Stickoxyde), aus N_2, O_2, A, He, H_2 und Spuren der übrigen Edelgase in konstantem Mischungsverhältnis[3]). Die Meteorologen haben nun meist angenommen, daß in der Stratosphäre sogenanntes Diffusionsgleichgewicht herrscht, d. h. daß die Partialdichte der einzelnen Gase ihrem Molekulargewicht entsprechend nach dem Gesetz $\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{h}{H}}$ abnähme, so daß mit zunehmender Höhe immer mehr die leichten Gase vorherrschen müßten. Nun ist es aber fraglich geworden,

1) In jüngster Zeit hat C. Störmer auch irisierende Wolken in 27 km Höhe gemessen. Geofysiske Publikasjoner Vol. V, Nr. 2, 1927.

2) Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 138, 1924; **114**, 1, 1927; **115**, 515, 1927.

1) Zeitschr. f. Phys. **42**, 15, 1927.

2) Ann. d. Phys. **83**, 362, 1927.

3) Luftproben aus etwa 8000 m Höhe ergaben bei der Analyse einen relativen Zuwachs von He und H_2. O. Tetens, Ergebn. Aeron. Obs. Lindenberg 1910, S. 219, 227; A. Wigand, Physik. Zeitschr. **17**, 396, 1916; A. Konschegg, Met. Zeitschr. **29**, 480, 1912.

ob die unteren Schichten der Stratosphäre frei von vertikalen Konvektionsströmen sind (Hochtroposphäre) und es ist möglich, daß infolgedessen die untere Grenze des Diffusionszustandes höher hinauf verlegt werden muß. Chapman und Milne haben berechnet, daß es für die Zusammensetzung der Atmosphäre bis etwa 100 km Höhe ziemlich gleichgültig ist, in welcher Höhe der Diffusionszustand beginnt und ob in der Luft die leichten Gase He, H_2 vorhanden sind, daß dagegen die Zusammensetzung der Schichten über 100 km wesentlich von der Grenze des Diffusionsbereiches sowie davon abhängt, ob He, hauptsächlich aber ob H_2 ein integrierender Bestandteil der Atmosphäre ist. Es handelt sich um die Frage, sind die Spuren des H_2, die sich in der Troposphäre nachweisen lassen, sekundären Ursprunges, etwa durch gelegentliche Dissoziation aus dem Wasserdampf gebildet oder entsprechen sie der Partialdichte einer H_2-Atmosphäre in der untersten Schicht der Diffusionszone. Im letzteren Falle müßte man folgern, daß die hohen Schichten der Atmosphäre praktisch reiner Wasserstoff sind. An Stelle des Geokoroniums, das A. Wegener einst als leichtestes Gas der Atmosphäre angenommen hatte und dessen Existenz mit unseren heutigen Kenntnissen über die Bausteine der Materie kaum verträglich ist, wäre stark ionisierter, eventuell auch dissoziierter Wasserstoff anzunehmen. Ist kein Wasserstoff in der Atmosphäre, dann müßte man wohl schließen, daß das zweitleichteste Gas, Helium, vorwiegend in den hohen Luftschichten vorhanden ist. Gegenwärtig muß man die Frage der Zusammensetzung der Atmosphäre in hohen Schichten noch als ungeklärt bezeichnen.

4. Ionisationszustand, Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante der Stratosphäre. Noch ehe man die Faktoren kannte, die als Ionisatoren der Luft wirksam sind, haben Balfour Stewart (1882) und A. Schuster (1886) aus der täglichen Variation des erdmagnetischen Feldes erschlossen, daß in den hohen Luftschichten elektrische Ströme fließen müßten, die diese Variationen hervorrufen. Man nimmt gegenwärtig an, daß durch die Relativbewegung der höheren Luftschichten (hervorgerufen durch Erwärmung und Abkühlung, sowie durch die Ebbe und Flutbewegung der Atmosphäre) gegen das permanente Erdfeld in der stark ionisierten und daher gut leitenden Atmosphäre elektrische Ströme induziert werden, die die tägliche Variation des Erdfeldes hervorrufen. Unter Annahme plausibler Luftgeschwindigkeiten und einer Dicke der leitenden Schicht von 200 km berechnet sich ein Wert der Leitfähigkeit der Luft, der etwa 10^{13} mal größer ist als der der Luft am Erdboden. Daß die Luft der höheren Schichten stark ionisiert sein muß, können wir heutzutage daraus schließen, daß zumindesten zwei Ionisatoren (ultraviolettes Sonnenlicht und die Heßsche Höhenstrahlung) ständig wirksam sind, die deshalb eine hohe Ionisation hervorrufen, weil die Wiedervereinigungskonstante der Ionen bei geringer Gasdichte sehr klein ist; außerdem wirkt wohl, wenigstens zeit- und stellenweise, auch eine von der Sonne kommende Korpuskularstrahlung, die man als Ursache des Nordlichtes ansieht, ionisierend. Bei den großen Verdünnungen, um die es sich in den hohen Luftschichten handelt, muß man annehmen, daß die negativen Elektrizitätsträger freie Elektronen sind.

Diese Überlegungen werden auf das Beste gestützt durch die Erfahrungen, die man über die Ausbreitung der Radiowellen gemacht hat. Da über die Folgerungen, die aus der Art der Ausbreitung der elektrischen Wellen gezogen werden können, ausführlich in einer zweiten Mitteilung berichtet werden soll, sei hier nur erwähnt, daß die Existenz mindestens einer, nach unten zu ziemlich scharf begrenzten, gut leitenden Schicht in etwa 80—100 km Höhe (Heavisideschicht) sichergestellt ist und daß die Dichte der freien Elektronen in ihr der Größenordnung nach etwa 10^5 cm^{-3} betragen dürfte. Die Anwesenheit freier Elektronen bedingt auch eine Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante der Luft unter 1, was für die Art der Ausbreitung der Wellen von Einfluß ist.

5. Zusammenfassung. Überblickt man das Bild über die Beschaffenheit der hohen Luftschichten, das oben in großen Zügen entworfen worden ist, so muß man wohl staunen, wenn man bedenkt, wieviel über den Zustand der Atmosphäre durch scharfsinnige Kombination von Beobachtungen auf den verschiedensten Gebieten der Physik erschlossen worden ist. Es ist verblüffend, wenn durch ein Laboratoriumsexperiment nachgewiesen wird, daß in 100 km Höhe noch O_2 vorhanden sein muß und es ist auf den ersten Blick unverständlich, wie die Variation des magnetischen Feldes der Erde mit der Beschaffenheit der Atmosphäre zusammenhängen soll.

Über der Freude an dem Gefundenen darf man aber doch nicht außer Betracht lassen, wie lückenhaft das Bild ist, wieviel gerade von grundlegenden Fragen noch unbeantwortet sind und welche Unsicherheit unserem Wissen anhaftet. Viele Teile des errichteten Baues sind noch einem Kartenhaus vergleichbar, das ein kräftiger Windstoß umwerfen kann.

Trotz der geringen Sicherheit des erreichbaren Wissens werden sich aber nach wie vor Viele zur

Beschäftigung mit diesen interessanten Untersuchungen hingezogen fühlen, weil sie dem Spiel der Phantasie Raum lassen und Gelegenheit zu scharfsinnigen Kombinationen bieten. So ist zu hoffen, daß durch das Zusammenarbeiten Vieler unser Wissen rasch anwächst und zunehmend an Sicherheit gewinnt. Über besonders aussichtsreiche Wege der Forschung soll in dieser und einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

§ 2. Über die Erforschung der Atmosphäre durch planmäßig angestellte Experimente.

Wie aus den Ausführungen des vorangehenden Abschnittes hervorgeht, sind fast alle Daten über die Stratosphäre aus gelegentlichen oder systematischen Beobachtungen von Erscheinungen gewonnen worden, die natürlichen Vorgängen in der Atmosphäre ihre Entstehung verdanken; man ist also zeitlich und räumlich durchaus abhängig von dem, was die Natur freiwillig bietet. Bedenkt man noch, daß viele Phänomene wie z. B. Nordlichter oder Meteore, ganz unvorhersehbar eintreten, so sieht man leicht ein, um wieviel rascher man in der Erforschung der Stratosphäre weiterkommen kann, wenn es gelingt, willkürlich auf künstlichem Wege Vorgänge in der Atmosphäre zu erzeugen und diese dann zu beobachten. Man kann dann immer den jeweils zweckmäßigsten Zeitpunkt für das Experiment wählen und hat die Möglichkeit, die Beobachtungsapparate sorgfältig anzupassen und vorzubereiten und eine größere Anzahl von Beobachtern heranzuziehen.

Es gibt nun jetzt schon 3 solche experimentelle Methoden und zwar

a) Schießversuche mit weittragenden Kanonen,

b) Sondierung der Atmosphäre mit Schallstrahlen,

c) Sondierung der Atmosphäre mit Radiowellen,

von denen die letzten beiden bereits systematisch verwendet werden. Vielleicht wäre hier noch zu erwähnen, daß die Konstruktion von Raketen, die Meßapparate in 40—60 km Höhe bringen, heute nicht mehr so ganz aussichtslos zu sein scheint.

Die Geschosse des weittragenden Geschützes, das Deutschland im Weltkrieg verwendet hat, müssen mindestens Höhen von 40 km erreicht haben. Systematisch angestellte Schießversuche mit solchen Geschützen würden also die Möglichkeit bieten, Aufschluß über die Dichte der Luft in diesen Höhen zu gewinnen und dadurch würde man wieder Rückschlüsse auf die dort herrschende Temperatur ziehen können. Ob gegenwärtig in Deutschland oder in anderen Staaten bereits genügende Daten über solche Schießversuche vorliegen, weiß ich nicht, wenn ja, so wäre es außerordentlich interessant, wenn diese der wissenschaftlichen Bearbeitung freigegeben würden.

Nun komme ich zum eigentlichen Gegenstande dieses Berichtes, der eingehenderen Besprechung der Methode der Schallstrahlen- und Radiowellen-Sondierung der Atmosphäre sowie der wichtigsten Resultate, die ihre Anwendung bisher gezeitigt hat.

Der vorliegende erste Teil beschäftigt sich ausschließlich mit den Schallstrahlen, während ein zweiter über die Radiowellen später folgen soll.

§ 3. Theorie der Ausbreitung von Schallwellen in ruhender Luft.

Die allgemeine Theorie der Fortpflanzung von Wellen in inhomogenen Medien ist in den verschiedensten Zweigen der Physik wiederholt behandelt worden. Hier handelt es sich um einen verhältnismäßig einfachen Spezialfall, nämlich um die Fortpflanzung von longitudinalen Wellen in einem parallelgeschichteten Medium. Da die Distanzen bei Schallmessungen nur einige hundert Kilometer betragen, genügt es auch, die Schichtung als eben zu betrachten. Die Fortpflanzung des Schalles in der Atmosphäre ist wiederholt behandelt worden[1]), am übersichtlichsten wohl von R. Emden[2]).

Die Laplacesche Formel für die Schallgeschwindigkeit in einem Gas

$$c^2 = \varkappa \frac{p}{\varrho} = \varkappa \Re \frac{T}{\mu} \tag{1}$$

gilt auch für ein Gasgemisch, wenn $\varkappa$ dessen Verhältnis der spezifischen Wärmen und μ sein nach der Mischungsregel aus den Komponenten berechnetes Molekulargewicht bedeutet. Da die Atmosphäre sicher bis in 60 km Höhe bis auf verschwindende Spuren von Helium nur aus zweiatomigen Gasen besteht, ist $\varkappa = 1 \cdot 40$ zu setzen und als konstant anzunehmen. Setzt man den Zahlenwert für die allgemeine Gaskonstante $\Re$ ein, so ergibt sich aus (1) für die Schallgeschwindigkeit in der Luft die numerische Formel:

$$c = 108 \sqrt{\frac{T}{\mu}}\ m/\mathrm{sec}. \tag{2}$$

1) Siehe Literaturverzeichnis in A. Wegeners Artikel „Akustik der Atmosphäre" in Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik V_1, 195, 11. Aufl. 1928.

2) Met. Zeitschr. **35**, 13, 74, 114, 1918.

Da ferner auch μ bis etwa 30 km Höhe sich nur sehr wenig ändert und erst dann langsam abzunehmen beginnt, kann man für μ in erster Annäherung den Bodenwert $\mu_0 = 29$ einsetzen und erhält dann die einfachere Formel:

$$c = 20\sqrt{T}\ m/\text{sec} \qquad (2')$$

zur Abschätzung der Schallgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

In der Atmosphäre nimmt die Temperatur im Durchschnitt bis etwa 12 km nahe linear mit der Höhe ab, und bleibt dann auf -55^0 C (218^0 abs.) bis 30 km Höhe konstant. Wie sich die Temperatur in Höhen über 30 km ändert, ist noch nicht genügend sicher bekannt. Aus den Schallversuchen muß vorläufig geschlossen werden, daß sie wieder ansteigt und zwischen 40 und 60 km Höhe bis zum Bodenwert angewachsen ist. Infolge dieses Temperaturzustandes der Luft muß auch die Schallgeschwindigkeit bis zur Grenze der Troposphäre abnehmen und in den untersten 20 km der Stratosphäre konstant bleiben.

Um die Gleichung eines Schallstrahles abzuleiten, greifen wir drei dünne horizontale Luftschichten mit den Schallgeschwindigkeiten c_1, c_2, c_3 heraus; wenn wir statt des in der Optik üblichen Einfallswinkels zur Festlegung des Strahlenganges gegen die Horizontale den Emergenzwinkel e benützen, so läßt sich das Brechungsgesetz anschreiben:

$$\frac{\cos e_1}{\cos e_2} = \frac{c_1}{c_2}, \ \frac{\cos e_2}{\cos e_3} = \frac{c_2}{c_3},$$

oder auch

$$\frac{\cos e_1}{c_1} = \frac{\cos e_2}{c_2} = \frac{\cos e_3}{c_3} \text{ usw.} = \text{konst.} \qquad (3)$$

Diese Konstante hat für jeden Strahl einen bestimmten Wert und sei Strahlparameter genannt. Es läßt sich leicht zeigen, daß die Gleichung (3) auch bestehen bleibt, wenn man zu einem Medium mit kontinuierlich variabler Schallgeschwindigkeit übergeht.

Erleidet die Temperatur an einer Stelle einen Sprung von T_1 auf $T_2 = T_1 + \Delta T$, so nimmt auch die Schallgeschwindigkeit sprungweise von c_1 auf c_2 zu. In diesem Falle kann Totalreflexion eintreten. Der Grenzwinkel e_t bestimmt sich aus der Gleichung

$$\frac{\cos e_t}{c_1} = \frac{1}{c_2} \quad \text{zu} \quad \cos e_t = \frac{c_1}{c_2} = \\ = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = 1 - \frac{\Delta T}{2\,T_1}.$$

Für $T_1 = 273^0$ ergeben sich für

ΔT	2^0	5^0	10^0	die Grenzwinkel
e_t	$4,9^0$	$7,7^0$	$10,8^0$.	

In den folgenden Betrachtungen sollen Temperatursprünge außer acht gelassen werden, da sie ja immer durch rasche kontinuierliche Übergänge ersetzt gedacht werden können.

Wenn wir die Schallquelle in der Höhe z_0 liegend annehmen, und den Emergenzwinkel, unter dem ein Schallstrahl die Schallquelle verläßt, mit e_0 bezeichnen, so gilt für die Schallgeschwindigkeit c in einer beliebigen Höhe z über der Erde

$$\frac{\cos e}{c} = \frac{\cos e_0}{c_0} = \alpha. \qquad (4)$$

Setzen wir zur Vereinfachung die Schallgeschwindigkeit in der Höhe der Schallquelle $c_0 = 1$ und bezeichnen also mit c das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit in der Höhe z zur Schallgeschwindigkeit in der Höhe der Schallquelle, dann wird der Strahlparameter α numerisch gleich dem Kosinus des Emergenzwinkels e_0. In folgender Tabelle sind die zu 10 Strahlparametern zwischen 0 und 1 gehörigen Werte des Emergenzwinkels angegeben.

Tabelle I.

α	$\frac{1}{\alpha}$	e_0
1,0	1,0	0
0,9	1,11	26^0
0,8	1,25	37^0
0,7	1,43	45^0
0,6	1,67	53^0
0,5	2,00	60^0
0,4	2,50	66^0
0,3	3,33	72^0
0,2	5,00	78^0
0,1	10,00	84^0
0,0	∞	90^0

Bezeichnet ds ein Bogenelement des Schallstrahles, so gilt, wenn die z-Achse vertikal nach oben gerichtet ist und die xz-Ebene mit der Vertikalebene zusammenfällt, in der sich der Schallstrahl fortpflanzt:

$$\cos e = \alpha \cdot c = \frac{dx}{ds} \qquad (5')$$

$$\sin e = \sqrt{1 - \alpha^2 c^2} = \frac{dz}{ds} \qquad (5'')$$

$$\operatorname{tg} e = \frac{\sqrt{1 - \alpha^2 c^2}}{\alpha c} = \frac{dz}{dx} \qquad (5''')$$

und die Krümmung der Strahlkurve (R = Krümmungsradius) berechnet sich aus $Rde = ds$ zu:

$$\frac{1}{R} = -\alpha \frac{dc}{dz}. \qquad (6)$$

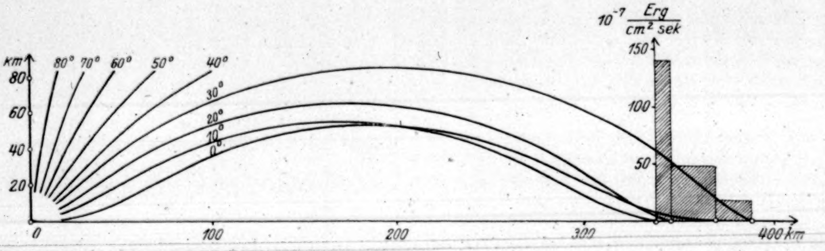

Fig. 1.

Schallstrahlen in Luft unter den Voraussetzungen:

$z_0 = 0$ km	$T_0 = 273$	$c_0 = 330$	lineare Abnahme
$z_1 = 12$,,	$T_1 = 218$	$c_1 = 296$	
$z_2 = 30$,,	$T_2 = 218$	$c_2 = 296$	konstant
$z_3 = 60$,,	$T_3 = 293$	$c_3 = 342$	lineare Zunahme
$z_4 = 90$,,	$T_4 = 376$	$c_4 = 388$	

Schalldichte d_a^{a+10} (schraffiert)

$d_0^{10} = 28 \cdot 8 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2\,\text{sec}}$		wenn die ausgestrahlte Energie/sec 1 KW beträgt.
$d_{10}^{20} = 111 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$	,,	
$d_{20}^{30} = 17 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$	,,	

Aus Gleichung (4) und (6) ersieht man, daß in Gebieten, wo die Schallgeschwindigkeit mit der Höhe abnimmt, wie z. B. in der Troposphäre, der Strahl nach oben gekrümmt ist. In Gebieten konstanter Geschwindigkeit wie in der isothermen Zone der Stratosphäre ist er eine Gerade, und nur dort, wo die Schallgeschwindigkeit nach oben zunimmt, ist der Strahl nach abwärts gekrümmt.

In Fig. 1 sind die von einer in der Erdoberfläche liegenden Schallquelle austretenden Schallstrahlen gezeichnet unter der Annahme, daß die Schallgeschwindigkeit von 330 m/sec, entsprechend einer Temperatur $T = 273^0$ an der Erdoberfläche, in 12 km Höhe auf 296 m/sec ($T = 218^0$) linear absinkt, dann bis 30 km Höhe konstant bleibt und weiterhin bis 90 km Höhe linear bis zum Wert 388 m/sec ($T = 376^0$) anwächst. Da die Fig. 1 nicht beansprucht, ein Abbild der Wirklichkeit zu sein, sondern im Gegenteil (siehe § 6) zeigen soll, daß man sich mit den gemachten Angaben von der Wirklichkeit entfernt, ist der Einfachheit der Konstruktion wegen ein weiteres lineares Anwachsen der Schallgeschwindigkeit von 60—90 km zugrunde gelegt.

Die Differential-Gleichung der Strahlkurve ergibt sich aus 5''', wenn man c als Funktion der Höhe als gegeben betrachtet; sie lautet:

$$dx = \frac{\alpha\, dz}{\sqrt{\frac{1}{c^2} - \alpha^2}}. \qquad (7)$$

Für den Fall, daß die Temperatur linear mit der Höhe abnimmt, $T = T_0\left(1 - \frac{z}{H}\right)$ wird $\frac{1}{c^2} \sim \frac{1}{1 - \frac{z}{H}}$. Die Integration liefert in diesem Fall als Bahnkurve eine Zykloide, die die Schallquelle unter dem Winkel e_0 verläßt und entstanden gedacht werden kann durch Abrollung eines Kreises vom Radius $\frac{H}{\alpha^2}$ auf einer in der Höhe H zur X-Achse parallel verlaufenden Geraden.

Diese Zykloide kann in erster Näherung durch eine Parabel, oder mit einer für die Praxis meist ausreichenden Genauigkeit durch einen Kreis vom Radius $r = \frac{2H}{\cos e_0}$ approximiert werden.

Lineare Temperatur-Abnahme mit der Höhe ist natürlich nur eine erste Annäherung an den wirklichen Temperaturverlauf. Ist dieser in der Troposphäre durch Drachen- und Registrierballon-Aufstiege bekannt, so läßt sich c als Funktion von z graphisch darstellen und die Gleichung (7) graphisch integrieren; oder aber man zerlegt die Atmosphäre in so dünne Schichten, daß innerhalb der einzelnen Schichten genügend genau eine lineare Abnahme von c mit z angenommen werden darf; dann läßt sich die Strahlkurve aus einzelnen Kreisbögen zusammensetzen. Wichtig ist noch hervorzuheben, daß die Krümmung der Bahn der Schallstrahlen von dem Absolutbetrag der Schallgeschwindigkeit nicht abhängig ist, dagegen von $\frac{dc}{dz}$. Von besonderem Interesse für die Erklärung der äußeren Hörbarkeitszone (siehe w. u.) sind nun aber jene Schallstrahlen, die oberhalb der isothermen Zone, also oberhalb von 30 km wieder nach abwärts gebogen werden. Dies kann nur eintreten, wenn die Schallgeschwindigkeit aus irgendeinem Grunde mit der Höhe wieder zunimmt.

Ein Schallstrahl mit dem Parameter α wird nach Gleichung (4) in einer Höhe horizontal verlaufen ($e = 0$), in der die Schallgeschwindigkeit

den Wert $c_m = \frac{1}{\alpha}$ erreicht; ist $\frac{1}{c} = \varphi(z)$ als Funktion von z bekannt, dann ist auch $z = \psi\left(\frac{1}{c}\right)$ gegeben, und die Maximalhöhe, die der Strahl erreicht, als $z_m = \psi(\alpha)$ berechenbar. Die Krümmung der Bahn an dieser Stelle ist $\frac{1}{R} = -\alpha\left(\frac{dc}{dz}\right)_{z=z_m}$. Nach Erreichen des höchsten Punktes seiner Bahn verläuft der Strahl nach abwärts und der absteigende Ast ist ein Spiegelbild des aufsteigenden; er erreicht die Höhe der Schallquelle unter demselben Winkel, unter dem er von ihr ausgegangen ist.

Nun läßt sich auch leicht die Reichweite Δ und die Laufzeit T eines solchen Strahles berechnen; es ist nach (7), wenn wir zur Vereinfachung die Höhe der Schallquelle $z_0 = 0$ setzen:

$$\Delta = 2x_m = 2\alpha \int_0^{z_m} \frac{dz}{\sqrt{\frac{1}{c^2} - \alpha^2}} = 2\alpha\Phi(\alpha) \tag{8}$$

und aus

$$dt = \frac{ds}{c} = \frac{1}{c^2}\frac{dx}{\alpha}$$

ergibt sich

$$T = 2\int_0^{z_m} \frac{\frac{1}{c^2}dz}{\sqrt{\frac{1}{c^2} - \alpha^2}} = 2\Psi(\alpha), \text{ da } z_m = \Psi(\alpha) \text{ ist.} \tag{9}$$

Eliminiert man aus (8) und (9) α, so erhält man eine Beziehung, die in der Form $T = F(\Delta)$ geschrieben werden kann, den analytischen Ausdruck für die sogenannte Laufzeitkurve (ein Ausdruck, der aus der Seismik herübergenommen ist).

Die Laufzeitkurve stellt auch diejenige Beziehung dar, die am einfachsten aus empirischen Schallmessungen zu gewinnen ist. Beobachtet man in verschiedenen Entfernungen $\Delta_1, \Delta_2 \ldots$ von der Schallquelle die Eintrittszeiten des Schalles und damit sind ja auch die Laufzeiten $T_1, T_2 \ldots$ der Schallstrahlen gegeben, wenn die Abgangszeit des Schalles bekannt ist, und trägt die Δ als Abszissen, die T als Ordinaten auf, so erhält man die Laufzeitkurve, wie eine solche in Fig. 2 abgebildet ist. Aus der Laufzeitkurve läßt sich auch unmittelbar der Strahlparameter bzw. der Winkel, unter dem ein Schallstrahl die Erde wieder trifft, ermitteln. Es ist

$$\alpha = \frac{dT}{d\Delta} = \frac{\cos e_0}{c_0}, \tag{10}$$

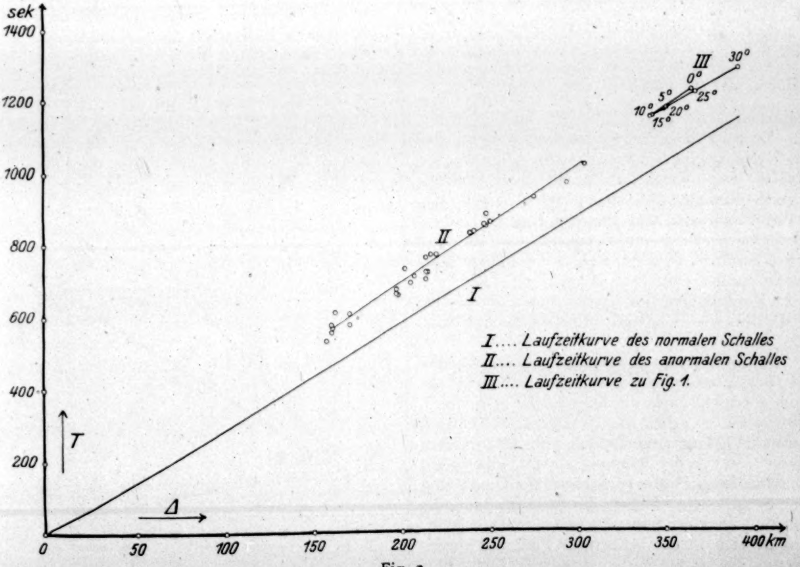

Fig. 2.

wie sich aus Betrachtung der Fig. 3 unmittelbar ergibt. Sind B_1 und B_2 zwei Beobachtungsorte in der Schallrichtung in der Entfernung Δ_1 und $\Delta_2 = \Delta_1 + d\Delta$ von der Schallquelle und S_1 und S_2 zwei benachbart einfallende Schallstrahlen, von denen S_2 um dT später in B_2 eintrifft, dann ist die Strecke $AB_2 = c_0 dT$ und daher die Beziehung (10) erfüllt.

Eine genügend genau ermittelte empirische Laufzeitkurve vorausgesetzt, läßt sich also für jede Entfernung Δ eines Punktes, in dem das Eintreffen des Schalles beobachtet wird, der Schallparameter a des dort eintreffenden Strahles ermitteln, und damit aussagen, daß die Schallgeschwindigkeit im Scheitelpunkt dieses Strahles den Wert $c_m = \frac{c_0}{\cos e_0} = \frac{1}{a}$ haben muß. Gelingt es nun noch, für jeden herabkommenden Strahl die Scheitelhöhe zu ermitteln, dann ist die

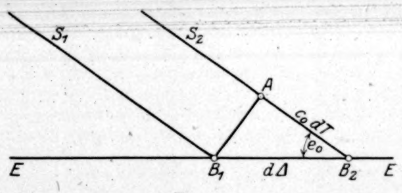

Fig. 3.

Aufgabe der Schallstrahlungssondierung gelöst, die Schallgeschwindigkeiten in den verschiedenen Höhen der Stratosphäre und damit $\frac{T}{\mu}$ zu bestimmen.

Es mag noch hervorgehoben werden, daß es Verteilungen der Schallgeschwindigkeit gibt, bei der zwei Schallstrahlen, die unter verschiedenen Winkeln die Schallquelle verlassen, dieselbe Reichweite und dieselbe Laufzeit haben, daß also ein Brennpunkt entsteht, oder aber daß zwei Strahlen dieselbe Reichweite haben, aber nacheinander eintreffen, in welchem Falle man eine Verdopplung des Knalles hören würde, ein Fall, der, wie es scheint, öfters beobachtet worden ist.

Fassen wir nun zusammen, was die Theorie der Schallausbreitung in einer windstillen Atmosphäre ergibt. Liegt die Schallquelle in der Erdoberfläche, so gehen alle Schallstrahlen in nach aufwärts gekrümmten Bahnen von ihr fort und, wenn man von der Beugung absieht, gibt es auf der Erde keine Hörbarkeitszone in der Umgebung der Schallquelle. Haben die Schallstrahlen die untere Grenze der Stratosphäre erreicht, so pflanzen sie sich in der isothermen Zone, also mindestens bis 30 km Höhe, geradlinig fort. Was dann mit ihnen geschieht, hängt davon ab, wie sich die Schallgeschwindigkeit weiterhin verändert. Sollen Strahlen zur Erde herabgebogen werden, was zur Erzeugung einer äußeren Hörbarkeitszone notwendig ist, dann muß die Schallgeschwindigkeit oberhalb von 30 km wieder wachsen und ihren Bodenwert erreichen oder überschreiten.

Dieser Idealfall vollkommen ruhender Luft ist natürlich in Wirklichkeit nie erfüllt, weshalb untersucht werden muß, welchen Einfluß der Wind auf den Gang der Schallstrahlen nimmt. Dies soll in Anlehnung an die Untersuchung von R. Emden[1]) im folgenden Abschnitt geschehen.

§ 4. Theorie der Ausbreitung der Schallwellen in bewegter Luft.

Hier gestalten sich die Verhältnisse viel komplizierter als in ruhender Luft, weil die Richtung des Schallstrahles (Fortpflanzungsrichtung der Energie) nicht mehr mit der Wellennormale zusammenfällt.

Um die Betrachtung zunächst möglichst zu vereinfachen, nehmen wir den Fall an, daß der Wind überall in derselben Richtung, z. B. nach Osten wehe und seine Stärke nur eine Funktion der Höhe z sei. Wir verlegen den Ursprung des Koordinatensystems in die Schallquelle, legen die positive X-Achse nach Osten in die Windrichtung und die positive Y-Achse nach Norden und betrachten zunächst nur die Schallbewegung in der XZ-Ebene.

1. Schallbewegung in einer Vertikalebene, die durch die Schallquelle in der Windrichtung verläuft. Wir betrachten zunächst ein kleines Stück AB, Fig. 4, einer Wellen-

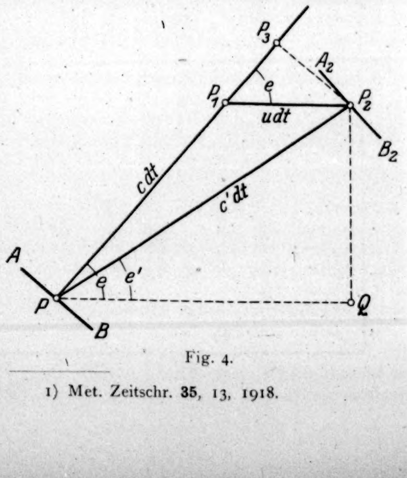

Fig. 4.

1) Met. Zeitschr. 35, 13, 1918.

fläche, die zu einer bestimmten Zeit t durch einen Punkt P (x, z) eines Schallstrahles geht. Dieses Element der Wellenfläche bewegt sich nun mit der Schallgeschwindigkeit c in der Richtung der Wellennormalen und mit der Windgeschwindigkeit u in der X-Richtung, so daß sein Mittelpunkt P im Zeitpunkt $t + dt$ nach P_2 $(x + dx, z + dz)$ gelangt ist; PP_2 stellt also die Richtung des Schallstrahles vor. Der Winkel zwischen Normale und Horizontale sei e, der zwischen Strahl und Horizontale e'.

Aus Fig. 4 ergeben sich zunächst unmittelbar folgende Beziehungen.

Die Strahlgeschwindigkeit c' ergibt sich zu:

$$c' = \sqrt{c^2 + u^2 + 2uc\cos e}\,; \qquad (11)$$

die Geschwindigkeit, mit der sich das Element der Wellenfläche in der Richtung der Normalen fortbewegt hat, die „Normalengeschwindigkeit" c_n, repräsentiert durch die Strecke PP_3 zu:

$$c_n = c + u\cos e \qquad (12)$$

Der Neigungswinkel e' des Strahles hängt mit dem Neigungswinkel e der Normalen durch die Gleichung

$$\operatorname{cotg} e' = \frac{PQ}{QP_2} = \frac{c\cos e + u}{c\sin e} = \operatorname{cotg} e + \frac{u}{c}\cdot\frac{1}{\sin e} \qquad (13)$$

zusammen, aus der für jeden Punkt des Strahles aus dem Neigungswinkel des Strahles e' die Neigung der Normalen e berechnet werden kann und umgekehrt. Man sieht auch aus (13), daß der Winkel zwischen Strahl und Normale $e - e'$ nur von dem Verhältnis $\eta = u/c$ abhängt. Um ein anschauliches Bild von dem Winkel zwischen Strahl und Normale zu geben, ist in Fig. 5 $e - e'$ als Funktion von e für die Werte $\eta = 0{,}1$ und $\eta = 0{,}01$ graphisch dargestellt. Außerdem enthält Tabelle II die entsprechenden Zahlenwerte. Die Winkel e' bzw. e sind die Winkel, die Strahl und Normale in der Richtung der Fortpflanzung genommen mit der positiven X-Achse einschließen.

Tabelle II.

e	$\eta = 0{,}01$		$\eta = 0{,}1$		$\eta = 0{,}5$		$\eta = 1{,}0$	
	e'	$e-e'$	e'	$e-e'$	e'	$e-e'$	e'	$e-e'$
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	9,9	0,1	9,1	0,9	6,8	3,2	5,0	5,0
20	19,8	0,2	18,2	1,8	13,4	6,6	10,0	10,0
30	29,7	0,3	27,4	2,6	20,1	9,9	15,0	15,0
40	39,6	0,4	36,6	3,4	26,9	13,1	20,0	20,0
50	49,5	0,5	45,9	4,1	33,8	16,2	25,0	25,0
60	59,5	0,5	55,3	4,7	40,9	19,1	30,0	30,0
70	69,5	0,5	64,8	5,2	48,1	21,9	35,0	35,0
80	79,5	0,5	74,5	5,5	55,6	24,4	40,0	40,0
90	89,4	0,6	84,2	5,8	63,8	26,2	45,0	45,0
100	99,4	0,6	94,3	5,7	71,7	28,3	50,0	50,0
110	109,4	0,6	104,5	5,5	80,5	29,5	55,0	55,0
120	119,5	0,5	114,9	5,1	90,0	30,0	60,0	60,0
130	129,6	0,4	125,3	4,7	100,5	29,5	65,0	65,0
140	139,7	0,3	136,0	4,0	112,5	27,5	70,0	70,0
150	149,8	0,2	146,9	3,1	126,1	23,9	75,0	75,0
160	159,8	0,2	157,8	2,2	142,1	17,9	80,0	80,0
170	169,9	0,1	168,9	1,1	167,3	9,7	85,0	85,0
180	180,0	0,0	180,0	0,0	180,0	0,0	90,0	90,0

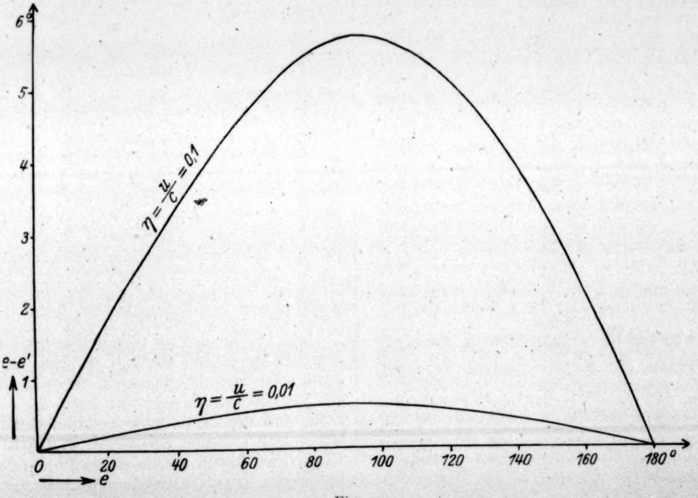

Fig. 5.

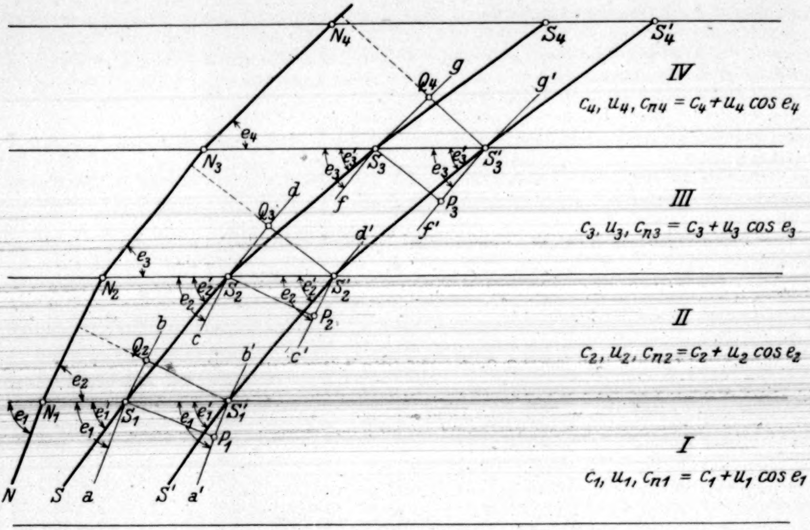

Fig. 6.

Um das Brechungsgesetz der Schallstrahlen zu ermitteln, gehen wir von Fig. 6 aus. I, II, III, IV sind gleich dicke, horizontale Luftschichten, in denen Schall-, Wind- und Normalengeschwindigkeit die Werte c_1, u_1, $c_{n1} = c_1 + u_1 \cos e_1$, usw. haben sollen. S, S_1, S_2 . . . . . . und S', S'_1, S'_2 . . . . stellen zwei benachbarte Schallstrahlen vor. aS_1, bzw. $a'S'_1$ seien die zugehörigen Wellennormalen in I, $S_1 b$ und cS_2 bzw. $S'_1 b'$ und $c'S'_2$ die Normalen in II usw.

Betrachten wir nun die Wellenfläche $S_1 P_1$. Während der Zeit, in der sich die Wellenfläche in I von P_1 nach S'_1 mit der Normalengeschwindigkeit c_{n1} fortbewegt hat, ist sie in II von S_1 nach Q_2 fortgeschritten, mit der Normalengeschwindigkeit c_{n2}; es verhält sich also $\frac{P_1 S_1'}{S_1 Q_2}$ wie $\frac{c_{n1}}{c_{n2}}$. Da nun $P_1 S_1' = S_1 S_1' \cos e_1$ und $S_1 Q_2 = S_1 S_1' \cos e_2$, ist $\frac{c_{n1}}{c_{n2}} = \frac{\cos e_1}{\cos e_2}$ oder $\frac{c_{n1}}{\cos e_1} = \frac{c_{n2}}{\cos e_2}$. Das gleiche gilt an den übrigen Trennungsflächen $\frac{c_{n2}}{\cos e_2} = \frac{c_{n3}}{\cos e_3} \cdots$ usw. Es ist also längs eines Strahles der Quotient $\frac{c_n}{\cos e} = \frac{c_{n0}}{\cos e_0} = \frac{1}{\alpha}$ konstant, wobei c_{n0} und e_0 die Werte dieser Größen in unmittelbarer Nähe der Schallquelle bedeuten und α wieder als Parameter eines bestimmten Schallstrahles bezeichnet werden kann.

Wir können also

$$\frac{c_n}{\cos e} = \frac{c}{\cos e} + u = \frac{c_0}{\cos e_0} + u_0 = \frac{1}{\alpha} \qquad (14)$$

als das Brechungsgesetz der Normalen längs eines Schallstrahles bezeichnen. Es ist formal aus dem Brechungsgesetz, das wir in § 3 gefunden haben, zu erhalten, wenn c durch c_n ersetzt wird.

Wir können uns aber auch einen Normalenzug $N\ N_1\ N_2\ N_3\ N_4$ Fig. 6, konstruiert denken, dessen Teilstrecken in den einzelnen Schichten parallel zu den Normalen des Strahles $S\ S_1\ S_2\ S_3\ S_4$ gezogen sind. Für diesen Normalenzug gilt natürlich auch Gleichung (14). Dieser Normalenzug ist daher durch denselben Parameter α charakterisiert und möge der dem Strahle $S\ S_1\ S_2\ S_3\ S_4$ zugeordnete Normalenzug heißen.

Auch hier können wir unmittelbar den Grenzübergang zu einem Medium machen, in dem c und u kontinuierlich variieren. Auch für dieses gilt das Brechungsgesetz Gl. (14). In diesem Falle wird der Strahl eine kontinuierliche gekrümmte Kurve und ebenso der Normalenzug. Denken wir uns in den einzelnen Punkten eines bestimmten herausgegriffenen Strahles Tangentialebenen an die Wellenflächen gelegt, dann ist

der zugeordnete Normalenzug eine senkrechte Trajektorie dieser Tangentialebenen. Es ist vielleicht nicht unwichtig hervorzuheben, daß dieser Normalenzug nicht identisch ist mit irgendeiner senkrechten Trajektorie der Wellenflächen, die wir im Gegensatz zum Normalenzug einfach als Normale bezeichnen wollen.

Wir können also z. B. von der Schallquelle ausgehend einen Normalenzug, der die Schallquelle unter dem Neigungswinkel e_0 verläßt, gezeichnet denken. Diesem Normalenzug zugeordnet ist ein Strahl, der die Schallquelle unter dem Winkel e_0' verläßt, der sich aus e_0 nach Gl. (13) berechnen läßt, wenn für e e_0 eingesetzt wird.

Dem Normalenzug kommt keine direkte physikalische Bedeutung zu, er wird nur verwendet, weil es sich einfacher mit ihm operieren läßt.

Das Brechungsgesetz der Schallstrahlen würde man erhalten, wenn man sich aus Gl. (13) $\cos e$ als Funktion von e' ausrechnen und diesen Wert in Gl. (14) einsetzen würde; es empfiehlt sich dies nicht explizite zu tun, weil die Formel ganz unübersichtlich ausfallen würde, sondern aus dem Neigungswinkel e des Normalenzuges in einer bestimmten Höhe z auf den Neigungswinkel e' des zugeordneten Strahles in derselben Höhe nach Gl. (13) zu schließen.

Die Krümmung des Normalenzuges ergibt sich analog wie in § 3

$$\frac{1}{R} = -\frac{\cos e}{c_n} \cdot \frac{d c_n}{d z} = -\alpha \frac{d c_n}{d z}. \qquad (15)$$

Der Normalenzug ist also nach aufwärts gebogen, wenn c_n mit z zunimmt, nach abwärts, wenn c_n mit z abnimmt. Das gleiche gilt vom zugeordneten Strahl.

Die Bedingung dafür, daß der Normalenzug an einer Stelle eine horizontale Tangente besitzt, ist $e = 0$, $\cos e = 1$ und daher

$$c_n = c + u = \frac{1}{\alpha} = \frac{c_0}{\cos e_0} + u_0. \qquad (16)$$

Wenn $e = 0$ ist, wird auch $e' = 0$, d. h. der Strahl verläuft in derselben Höhe wie sein zugeordneter Normalenzug horizontal.

Wächst $c_n = c + u \cos e$ an einer Stelle sprungweise, dann kann Totalreflexion eintreten; die Bedingung dafür liefert Gl. (14). Seien c_2, u_2 die Geschwindigkeiten oberhalb der Sprungstelle, c_1, u_1 unterhalb von ihr, dann muß $c_2 + u_2 = \frac{c_1}{\cos e_1} + u$, sein oder:

$$u_2 - u_1 = \Delta u = \frac{c_1}{\cos e_1} - c_2, \qquad (17)$$

wo Δu den Windsprung bezeichnet. Nimmt man an, daß an dieser Stelle die Schallgeschwindigkeit keinen Sprung erleidet, c_1 also gleich c_2 wird, so ergibt Gl. (17) den Neigungswinkel, den der Normalenzug haben muß, damit bei einem vorgegebenem Windsprung Totalreflexion des Normalenzuges und somit auch des Strahles eintritt.

Man findet mit $c_1 = c_2 = 330$ m/sec für:

Δu	1,25	4,95	11,6 m/sec
e	5^0	10^0	15^0

Die Differentialgleichung des Normalenzuges finden wir in folgender Weise. Aus (14) folgt:

$$\cos e = \frac{\alpha c}{1 - \alpha u} \qquad (18')$$

$$\sin e = \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha c}{1 - \alpha u}\right)^2} \qquad (18'')$$

$$\operatorname{tg} e = \sqrt{\left(\frac{1 - \alpha u}{\alpha c}\right)^2 - 1} \qquad (18''')$$

und daher die Differentialgleichung des Normalenzuges

$$\frac{dz}{dx} = \operatorname{tg} e = \sqrt{\left(\frac{1 - \alpha u}{\alpha c}\right)^2 - 1}. \qquad (19)$$

Ist c und u als Funktion von z gegeben, so läßt sich für jeden Wert des Parameters α der betreffende Normalenzug berechnen.

Die Differentialgleichung des Strahles erhält man aus (13), wenn für $\cos e$ und $\sin e$ die Werte 18′ und 18″ eingesetzt werden. Es ergibt sich:

$$\frac{dx}{dz} = \operatorname{cotg} e' = \frac{1 + \frac{u}{c}\frac{1 - \alpha u}{\alpha c}}{\sqrt{\left(\frac{1 - \alpha u}{\alpha c}\right)^2 - 1}} \qquad (20)$$

als Differentialgleichung des Strahles.

Sind also $c = f_1(z)$ und $u = f_2(z)$ als Funktion von z bekannt, so ergibt Gleichung (16) $f_1(z_m) + f_2(z_m) = \frac{1}{\alpha}$; löst man diese Gleichung nach z_m auf, so erhält man die Scheitelhöhe z_m des Strahles.

Ganz analog wie in § 3 kann dann Reichweite und Laufzeit eines Strahles mit dem Parameter α berechnet werden.

Vergleicht man Gl. (19) mit Gl. (7) so sieht man, daß dem Ausdruck $\frac{1}{c}$ in (7), in (20) der Ausdruck $\frac{1 - \alpha u}{c}$ entspricht, woraus man erkennt, daß bei bewegter Luft der Normalenzug eines Schallstrahles mit dem Parameter α dieselbe Gestalt hat, wie ein Schallstrahl mit demselben Parameter in ruhender Luft, wenn $\frac{1 - \alpha u}{c}$ für die

bewegte Luft dieselbe Funktion von z ist wie $\frac{1}{c}$ für ruhende Luft. Es kann daher auch bei konstanter oder bei aufwärtszu abnehmender Schallgeschwindigkeit ein Herabbiegen der Schallstrahlen eintreten, wenn die entsprechende Zunahme des Windes mit der Höhe eintritt.

2. Schallbewegung quer zum Winde. Noch verwickelter gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir die Schallfortpflanzung in Richtungen untersuchen, die mit der Windrichtung einen Winkel einschließen. Um gleich den ganz allgemeinen Fall zu behandeln setzen wir voraus, daß die Luft zwar überall nur horizontal strömt, lassen aber eine Winddrehung mit der Höhe zu. Wir nehmen also an, daß neben der X-Komponente u des Windes, auch eine Y-Komponente v vorhanden sei, die beide nur Funktionen von z sind und als solche gegeben sind.

Um hier die entsprechenden Formeln zu gewinnen, betrachten wir einen Punkt S_1 (x, y, z) (Fig. 7) eines beliebigen Schallstrahles in einer

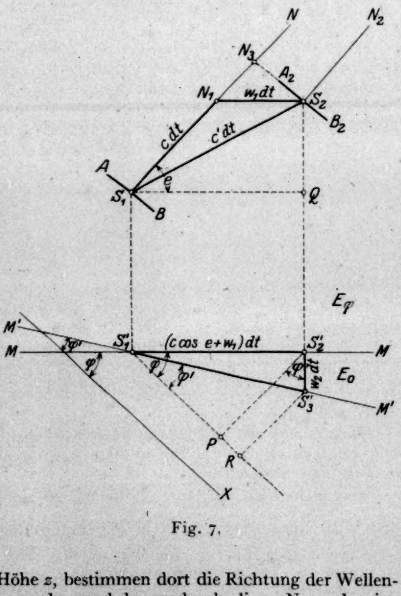

Fig. 7.

Höhe z, bestimmen dort die Richtung der Wellennormalen und legen durch diese Normale eine Vertikalebene E_φ, die mit der positiven X-Achse den Winkel φ einschließen möge.

Hierauf zerlegen wir die Windgeschwindigkeit $w = \sqrt{u^2 + v^2}$ in zwei Komponenten; eine in die Ebene E_φ fallend w_1, die andere senkrecht dazu w_2.

Es wird dann offenbar:

$$w_1 = u \cos \varphi + v \sin \varphi \tag{21'}$$

$$w_2 = u \sin \varphi - v \cos \varphi . \tag{21''}$$

Das Strahlelement ds', das von S_1 ausgeht, wird, solange $w_2 \neq 0$ ist, nicht in die E_φ-Ebene fallen, sondern nach der Seite, nach der w_2 gerichtet ist, aus ihr heraustreten; der Strahl ist keine ebene sondern eine doppelt gekrümmte Kurve. Es wird daher eine Vertikalebene $E_{\varphi'}$, die durch S_1 und ds' gelegt wird, ein anderes Azimut haben als E_φ; der Winkel zwischen X-Achse und $E_{\varphi'}$ sei φ'.

Um nun den Winkel φ' zu ermitteln, gehen wir von Fig. 7 aus. Der obere Teil von Fig. 7 ist in der E_φ liegend zu denken, der untere in der XY-Ebene. AB stelle ein Element ω der Wellenfläche vor, das sich bei ruhender Luft mit der Geschwindigkeit c in der Richtung der Normalen S_1N bewegen würde. Tritt noch die Windkomponente w_1 hinzu, so gelangt es nach A_2B_2, sein Mittelpunkt nach S_2, die Normale S_2N_2 bleibt in der E_φ-Ebene. Die Windkomponente w_2 bewirkt eine Verschiebung des Wellenflächenelementes parallel mit sich selbst senkrecht aus der Zeichenebene heraus, wodurch zwar das Azimut des Strahlelementes aber nicht das der Normalen geändert wird.

Nun betrachten wir den unteren Teil der Fig. 7; S_1' ist die Projektion von S_1 auf die XY-Ebene E_0. MM sei der Schnitt von E_φ mit E_0, S_2' die Vertikalprojektion von S_2 (Fig. 7 oben) auf E_0. Es ist dann die Strecke $S_1'S_2' = (c \cdot \cos e + w_1)\, dt$. Durch Einwirkung von w_2 wird der Mittelpunkt von ω von S_2 (Fig. 7 oben) um den Betrag $w_2\, dt$ nach S_3 (in der Fig. 7 nicht gezeichnet, da über der Papierebene liegend) verschoben; S_3' (Fig. 7 unten) sei die Projektion von S_3 auf E_0. Es ist daher $S_1'S_3'$ (Fig. 7 unten) die Projektion des Strahlenelementes ds' auf E_0 und $M'M'$ der Schnitt von $E_{\varphi'}$ mit E_0.

Aus der Fig. 7 können wir direkt ablesen:

$$\operatorname{cotg} \varphi' = \frac{S_1'R}{RS_3'} = \frac{(c \cos e + w_1) \cos \varphi + w_2 \sin \varphi}{(c \cos e + w_1) \sin \varphi - w_2 \cos \varphi}$$

$$= \frac{c \cos e \cos \varphi + u}{c \cos e \sin \varphi + v} . \tag{22}$$

Die Gleichung gestattet, das Azimut φ' des Strahlelementes ds' zu berechnen, wenn e und φ gegeben ist.

Der Neigungswinkel e' von ds' ergibt sich:

$$\operatorname{cotg} e' = \frac{S_1'S_3'}{S_2Q} = \frac{c \cos e + w_1}{\cos (\varphi - \varphi')} \cdot \frac{1}{c \sin e} , \tag{23}$$

da, wie man aus Fig. 7 entnimmt $S_1' S'_3 \cos(\varphi - \varphi') = (c \cos e + w_1)\, dt$ und $S_2 Q = c \cdot \sin e\, dt$ ist.

Aus dem Vorangehenden ergibt sich, daß die den einzelnen Punkten eines bestimmten Strahles zugeordneten Normalen sämtlich parallel der Ebene E_φ verlaufen. Wir können daher, wie im vorangehenden Abschnitt in der Ebene E_φ oder noch besser in einer, durch den Ursprung (Schallquelle) gehenden und zu E_φ parallelen Vertikalebene $E_{\varphi 0}$ einen Normalenzug zeichnen, der dem hervorgehobenen Strahl zugeordnet ist und vor dem Strahl den Vorzug besitzt, eine ebene Kurve zu sein. Für diesen Normalenzug gilt wieder das Brechungsgesetz (14), nur daß jetzt für u w_1 einzusetzen ist. Wir erhalten so:

$$\frac{c_n}{\cos e} = \frac{c}{\cos e} + w_1 = \frac{c_0}{\cos e_0} + w_{10} = \frac{1}{a} = \text{konst.} \tag{24}$$

Dabei ist $w_{10} = u_0 \cos\varphi_0 + v_0 \sin\varphi_0$ und der Index 0 bezieht sich auf die Werte der Größen bei der Schallquelle; a möge wieder als Parameter des Normalenzuges und des ihm zugeordneten Strahles bezeichnet werden.

Um nun den Strahlengang berechnen zu können, gehen wir von einem bestimmten Normalenzug aus, der von der Schallquelle ausgeht und sie im Azimut φ_0 und unter dem Neigungswinkel e_0 verläßt; er liegt in einer Vertikalebene durch den Ursprung, die mit der X-Achse den Winkel φ_0 einschließt.

Sein Parameter ergibt sich aus (24) zu:

$$\frac{1}{a} = \frac{c_0}{\cos e_0} + u_0 \cos\varphi_0 + v_0 \sin\varphi_0. \tag{25}$$

Der Neigungswinkel des Normalenzuges in der Höhe z ergibt sich dann aus Gl. (24) als:

$$\cos e = \frac{a c}{1 - a w_1} \tag{26}$$

und daraus

$$\operatorname{cotg} e = \frac{\dfrac{a c}{1 - a w_1}}{\sqrt{1 - \left(\dfrac{a c}{1 - a w_1}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\dfrac{1 - a w_1}{a c}\right)^2 - 1}} \tag{27}$$

Da nun für den Normalenzug

$$dz = c \sin e\, dt \tag{28'}$$
$$dy = c \cos e \sin\varphi_0\, dt \tag{28''}$$
$$dx = c \cos e \cos\varphi_0\, dt \tag{28'''}$$

ist, ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen für den Normalenzug:

$$\frac{dx}{dz} = \operatorname{cotg} e \cos\varphi_0 = \frac{\cos\varphi_0}{\sqrt{\left(\dfrac{1 - a w_1}{a c}\right)^2 - 1}} \tag{29'}$$

$$\frac{dy}{dz} = \operatorname{cotg} e \sin\varphi_0 = \frac{\sin\varphi_0}{\sqrt{\left(\dfrac{1 - a w_1}{a c}\right)^2 - 1}} \tag{29''}$$

$$\frac{dx}{dy} = \operatorname{cotg}\varphi_0 = \text{konst.} \tag{29'''}$$

Sind nun u, v, c als Funktionen von z gegeben, so ist auch $\left(\dfrac{1 - a w_1}{a c}\right)^2$ eine gegebene Funktion von z, so daß sich aus den Gl. (29) die Gestalt des Normalenzuges ermitteln läßt.

Analog finden wir die Differentialgleichungen des Strahles, da für den Strahl:

$$dz = c' \sin e'\, dt \tag{30'}$$
$$dy = c' \cos e' \sin\varphi'\, dt \tag{30''}$$
$$dx = c' \cos e' \cos\varphi'\, dt \tag{30'''}$$

ist,

$$\frac{dx}{dz} = \operatorname{cotg} e' \cos\varphi' \tag{31'}$$

$$\frac{dy}{dz} = \operatorname{cotg} e' \sin\varphi' \tag{31''}$$

$$\frac{dx}{dy} = \operatorname{cotg}\varphi'. \tag{31'''}$$

In diesen Gleichungen ist nun noch φ' und e' als Funktion von z, a und φ_0 auszudrücken. Gl. (26) gibt zunächst $\cos e$ als Funktion von z; setzt man diesen Wert in (22) ein, so erhält man $\operatorname{cotg}\varphi'$ und damit auch $\cos\varphi'$ und $\sin\varphi'$ als Funktion von z, a und φ_0. Geht man mit den gefundenen Werten in Gl. (23) ein, so ergibt sich schließlich auch $\operatorname{cotg} e'$ als Funktion von z, a und φ_0, womit die Aufgabe, die Bahn des Schallstrahles zu finden, prinzipiell gelöst ist.

Es läßt sich nun auch die Laufzeit T und die Reichweite Δ eines Strahles und damit auch die scheinbare Fortpflanzungsgeschwindigkeit $\dfrac{\Delta}{T}$ des Schalles ermitteln. Diesbezüglich sei auf die oben zitierte Arbeit von R. Emden verwiesen. Man findet dort auch eine Reihe von Beispielen ausgerechnet und durch sehr instruktive Zeichnungen illustriert, aus denen man einen lebhaften Eindruck davon gewinnt, in wie mannigfaltiger Weise der Wind auf den Schallstrahlengang einwirken kann.

Bei dem Problem, die Schallstrahlen zur Sondierung der Stratosphäre zu verwenden, kommt es darauf an, die Schallgeschwindigkeit in ver-

schiedenen Höhen zu ermitteln. Gelingt es z. B. für einen bestimmten Schallstrahl, dessen Parameter α und φ_0 man ermittelt hat, die Scheitelhöhe z_m zu finden, für die e' und daher auch $e = 0$ werden muß, dann ergibt sich aus (24) $c + w_1 = \frac{1}{\alpha}$. Kennt man die Windgeschwindigkeit in dieser Höhe, so ist auch c und damit die Temperatur T gegeben.

Das allgemeine Problem, den Einfluß des Windes auf die Schallfortpflanzung in Rechnung zu ziehen, ist, wie man aus den Ausführungen dieses Paragraphen ersieht, ziemlich verwickelt. In der Anwendung wird es einigermaßen dadurch vereinfacht, daß die gewöhnlich auftretenden Windgeschwindigkeiten klein gegen die Schallgeschwindigkeit sind. Für die Krümmung des Strahles kommt es nicht so sehr auf die Absolutwerte von Wind- und Schallgeschwindigkeit an, als auf deren Gradienten mit der Höhe, was für die praktische Anwendbarkeit der Theorie ganz besonders zu beachten ist.

§ 5. Ergebnisse der Beobachtungen über die Ausbreitung des Schalles, soweit sie mit dem Ohr gemacht sind.

Nachdem in den vorigen beiden Paragraphen die Grundlagen für eine theoretische Behandlung der Schallausbreitung dargelegt worden sind, soll in diesem Abschnitt in großen Zügen eine Übersicht der Beobachtungsresultate gegeben werden, soweit sie ohne instrumentelle Hilfsmittel bloß mit dem Ohr erhalten worden sind.

Die zunächst höchst überraschende Tatsache, daß in der weiteren Umgebung einer genügend starken Schallquelle Gebiete auftreten können, in denen der Schall nicht gehört wird (Zone des Schweigens), während in weiterer Entfernung der Schall wieder gehört, und zwar sehr deutlich gehört wird, ist erst seit etwa 25 Jahren bekannt. Sie war es, die das Interesse am eingehenden Studium der Schallausbreitung erweckte und sie hat dazu geführt, von einer „abnormalen" Schallausbreitung zu sprechen. Diese Bezeichnung ist auch in neueren Arbeiten beibehalten worden, obwohl man jetzt erkannt hat, daß es sich um eine typische, immer auftretende und daher durchaus normale Erscheinung handelt.

Das Beobachtungsmaterial ist größtenteils durch zufällige Beobachtungen von Detonationen gewonnen worden, wobei als Schallquellen der Kanonendonner, zufällige Explosionen und absichtlich eingeleitete Sprengungen, Meteordetonationen, Vulkanausbrüche und der Gewitterdonner in Betracht kommen.

Die einzelnen Beobachtungen, die sich meist nur auf eine recht ungenaue Zeitangabe und eine Beschreibung des Charakters des wahrgenommenen Knalles beschränken, wurden gesammelt und statistisch verarbeitet. Man ist immer wieder erstaunt, wenn man sieht, wie sich aus diesem recht mangelhaften Material doch durch die große Zahl der Beobachtungen ganz deutliche Gesetzmäßigkeiten erschließen lassen.

Werden die Beobachtungen einer Detonation in einer Karte aufgetragen, so zeigt sich, wenn die Beobachtungen genügend zahlreich sind, folgendes typische Bild. Um die Schallquelle gruppieren sich die Beobachtungen wegen der großen Intensität des Knalles begreiflicherweise am dichtesten; an diese innere Zone der Hörbarkeit schließt sich ein Gebiet, aus dem gar keine oder nur ganz vereinzelte Schallmeldungen vorliegen, die Zone des Schweigens, an die sich, weiter nach außen, meist ziemlich scharf einsetzend, die äußere Hörbarkeitszone anschließt. Nur in vereinzelten Fällen fehlt die Zone des Schweigens vollkommen, trotzdem macht sich das Vorhandensein einer anders gearteten äußeren Hörbarkeitszone dadurch bemerkbar, daß die Schallmeldungen von einer gewissen Grenze an plötzlich eine um etwa 1 Minute vergrößerte Laufzeit ergeben.

Während die innere Hörbarkeitszone (mittlerer Radius etwa 50 km) teils durch Beugung, teils durch Windeinfluß zustande kommt, ist das Auftreten der äußeren Hörbarkeitszone (zwischen 100 und 200 km Entfernung von der Schallquelle) durch Strahlen bedingt, die aus großen Höhen der Atmosphäre herabgelangen; aus diesem Grunde ist gerade das Studium der äußeren Hörbarkeitszone von besonderer Bedeutung für die spezielle Aufgabe, die uns hier interessiert. Eine sehr übersichtliche Darstellung des gesamten Beobachtungsmateriales gibt A. Wegener[1]) in seinem Artikel „Akustik der Atmosphäre", der auch ein ziemlich vollständiges Literaturverzeichnis enthält, auf das hier verwiesen wird. A. Wegener faßt die gefundenen Gesetzmäßigkeiten mit folgenden Worten zusammen:

„Die äußere Hörbarkeitszone ist eine mit größter Regelmäßigkeit in Europa, in Japan und am Äquator, also vermutlich in allen Breiten auftretende Erscheinung."

„In der Regel ist sie, wenigstens für das Ohr, nicht als geschlossener Ring, sondern nur als Sektor desselben von variablem Zentriwinkel ausgebildet. Zentriwinkel von mehr als 180°, bei denen also der Schall an diametral gegenüberliegenden Stellen gehört wurde, sind aber in einer Reihe von Fällen zur Beobachtung ge-

1) Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik V$_1$, 171, 11. Aufl. 1928.

langt (Cotopaxi, Vergiate, Jüterbog, Moskau), und in mehreren Fällen ist auch die Ausbildung eines geschlossenen Ringes nachgewiesen oder wahrscheinlich gemacht (Moskau, Jüterbog). Wenn der Zentriwinkel kleiner ist, so bildet doch stets der Innenrand der Außenzone einen Kreisbogen um die Schallquelle als Zentrum, jedenfalls lassen sich systematische Abweichungen von dieser Anordnung bisher nicht erkennen."

„Wie A. Wegener gezeigt hat, variiert der Zentralabstand der Außenzone stark mit der Jahreszeit. In Europa und Japan liegt ihr Innenrand im Januar und Februar bei etwa 110, im August bei etwa 190 km Zentralabstand. Die Zone größter Intensität fällt nicht mit diesem Innenrande zusammen, sondern liegt im Januar und Februar bei etwa 125, im Juli und August bei etwa 230 km Zentralabstand. Fassen wir diese Zone maximaler Intensität als Brennlinie auf, so hätten wir innerhalb dieser Brennlinie noch eine Beugungszone, die im Winter 15, im Sommer 40 km breit ist."

„Es scheint ferner nach A. Wegener, daß in Europa und Japan im Winter vorwiegend der östliche, im Sommer vorwiegend der westliche Teil des Ringes in Erscheinung tritt. Damit harmoniert auch die schon früher von Whipple gemachte Beobachtung, daß im Kriege der Kanonendonner der Westfront im Winter auf deutscher, im Sommer auf französischer Seite auf große Entfernung hörbar war."

„Die Alpen sind nicht imstande, die Schallstrahlen abzufangen, welche die äußere Hörbarkeitszone bilden (Vergiate). Die Windverhältnisse in der Troposphäre haben keinen erkennbaren Einfluß auf die Entstehung der Außenzone oder auf das Azimut des in Erscheinung tretenden Sektors (Wiener-Neustadt u. a.)."

„In einigen Fällen zeigen sich Andeutungen einer zweiten Außenzone der Hörbarkeit im doppelten Zentralabstand des Intensitätsmaximums der ersten Außenzone. Bei sehr großer Schallintensität (Krakatau) verwischt sich die Zoneneinteilung."

Zu erwähnen wäre noch, daß häufige Verdopplung und Verdreifachung des ankommenden Knalles meist im Verlauf eines Bruchteiles einer Sekunde gehört worden sind, was darauf schließen läßt, daß zwei Schallstrahlen, die verschiedene Wege gegangen sind, an einen Ort hingelangen können.

So wichtig nun diese Beobachtungen auch waren, um einen Überblick über das ganze Erscheinungsgebiet zu gewinnen, so wenig reichen sie aus, um eine erfolgreiche Sondierung der Atmosphäre mittelst Schallstrahlen zu ermöglichen. Hier mußte erst die experimentelle Methode einsetzen, von der der nächste Abschnitt handelt.

§ 6. Methoden und Resultate des experimentellen Studiums der Schallausbreitung.

Bei einer experimentellen Untersuchung der Schallausbreitung wird eine künstlich erzeugte Explosion als Schallquelle verwendet und der Schall mit selbst registrierenden Empfangsapparaten aufgezeichnet. Die Vorteile dieser Methode sind auf der Hand liegend. Erstens ermöglicht sie exakte Zeitbestimmungen sowohl des Zeitpunktes der Explosion, als des Eintreffens des Schalles und damit die Festlegung einer genauen Laufzeitkurve. Ferner können die Registrierapparate an geeigneten Orten und in geeigneter Gruppierung aufgestellt und vor allem kann ein günstiger Zeitpunkt gewählt werden und man ist in die Lage versetzt, zur verabredeten Zeit, das für die Schallausbreitung in Betracht kommende Gebiet meteorologisch zu durchforschen.

Es ist daher ein höchst dankenswertes Unternehmen gewesen, daß die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft beträchtliche Mittel zur Anstellung solcher Versuche bereitgestellt hat. Bei den Versuchen der Notgemeinschaft, deren Resultate für die Zeit vom 1. VI. 1923 — 30. IX. 1926 jetzt endlich veröffentlicht sind[1]), dienten Sprengungen von Militärmunition, die unschädlich gemacht werden mußte, als Schallerreger. Zur Aufnahme wurden verschiedene Typen von Apparaten (Frankfurt, Göttingen, Potsdam, Lindenberg)[1]), gebaut, die teils mechanisch in Ruß, teils optisch registrierten. Es wurden dabei entweder Membranen (z. B. in ein Fenster eingespannt) oder leichtbeweglich aufgehängte Kolben oder Platten verwendet, die durch den Schalldruck in Bewegung versetzt wurden; die Bewegung wird entsprechend vergrößert aufgezeichnet. Besondere Verbreitung hat der von Kühl in Potsdam gebaute Apparat gefunden, bei dem der bewegliche Teil aus einem Plättchen besteht, das an einem Torsionsdraht aufgehängt ist. Die Registriergeschwindigkeit betrug etwa 1 cm/sec, die Zeitmarkierung war auf mindestens 0,5 sec genau. Die Verwendung verschiedener Apparatentypen erwies sich als störend bei der Bearbeitung der Beobachtungsergebnisse, weil zwar die Eintrittszeiten einwandfrei ermittelt werden konnten, dagegen nicht Form und Amplitude der Schwingung.

Ein Teil dieses Beobachtungsmateriales ist bearbeitet worden, und zwar von G. Angenheister, E. Wiechert und B. Gutenberg.

G. Angenheister[2]) beschäftigt sich zunächst

1) H. Hergesell und P. Duckert, Die Arbeiten des preuß. aeronautischen Observatoriums bei Lindenberg XVI, Wiss. Abh., Heft B, 1927.

2) Zeitschr. f. Geophys. **1**, 315, 1925; **2**, 88, 1926; Met. Zeitschr. **43**, 467, 1926.

mit der Aufstellung von Laufzeitkurven und der Festlegung der mittleren „scheinbaren Oberflächengeschwindigkeit“ $\frac{\Delta}{T}$, für welche Größe E. Wiechert den Namen „Überführungsgeschwindigkeit“ vorgeschlagen hat und findet folgende allgemeine Gesetzmäßigkeiten.

Die normale Schallausbreitung (innere Hörbarkeitszone) erfolgt mit einer Geschwindigkeit, die der Lufttemperatur am Boden entspricht und durchwegs zwischen 330—340 m/sec liegt; ihr Auftreten war unter Umständen bis 340 km nachzuweisen.

Die anormale Schallausbreitung erfolgt mit einer Überführungsgeschwindigkeit, die nur zwischen 280 und 300 m/sec liegt und stets kleiner ist, als die Schallgeschwindigkeit am Boden; sie wurde beobachtet in einem Intervall 157—310 km. Die Laufzeiten können in verschiedenen Azimuten verschieden sein (es wurden in entgegengesetzter Richtung Differenzen bis zu 35 sec beobachtet). Die Wetterlage kann im Verlauf weniger Stunden die Laufzeit um einige sec ändern. Es erfolgen bei den Registrierungen oft markante Einsätze in Zwischenräumen von wenigen Sekunden hintereinander. Bei Sprengungen, die in 5 Minuten Zwischenräumen vorgenommen wurden, wiederholt sich das Bild der Aufzeichnung an ein und demselben Ort überraschend genau.

Wie im § 3 ausgeführt wurde, ist die scheinbare Oberflächengeschwindigkeit $\frac{d\Delta}{dT}$ gleich der Scheitelgeschwindigkeit c_m des herabkommenden Strahles. Angenheister findet für eine mittlere Laufzeitkurve, berechnet aus dem Mittel aller Beobachtungen, bei der sich die Windeinflüsse wenigstens teilweise kompensieren, für $\Delta = 245$ km, $\frac{d\Delta}{dt} = c_m = 350$ m/sec und schätzt durch eine Überschlagsrechnung die entsprechende Scheitelhöhe zu $z_m = 37$ km. Da die Schallgeschwindigkeit in der isothermen Zone der Stratosphäre (11—30 km) der Temperatur von 218° entsprechend 296 m/sec beträgt, würde nach Angenheister folgen, daß die Schallgeschwindigkeit innerhalb eines Höhenintervalles von 7 km von 296 auf 350 m/sec anwächst.

E. Wiechert[1]) hat sich in drei Arbeiten mit der Diskussion der Schallmessungen der Notgemeinschaft beschäftigt. Er verwendet hauptsächlich die Mittelwerte der Beobachtungen von Stationen, die in gleicher Entfernung, aber entgegengesetzter Richtung von der Schallquelle liegen, um den Windeinfluß möglichst auszuschalten.

1) Göttinger Nachrichten 1925, S. 49; 1926, S. 93 und S. 201.

Wiechert nimmt an, daß die Schallstrahlen bis 30 km so verlaufen, wie es dem bekannten Temperaturgang entspricht (lineare Abnahme der Temperatur in der Troposphäre, konstante Temperatur von 218° in der Stratosphäre bis 30 km). Über die Schallgeschwindigkeit in den Schichten oberhalb von 30 km macht er probeweise verschiedene Annahmen und prüft die Konsequenzen dieser Annahmen an den Beobachtungsresultaten. Wiechert kommt in der letzten Arbeit zu dem Schlusse, daß aus der Tatsache, daß nach den Beobachtungen bei Eliminierung des Windeinflusses, der Entfernung $\Delta = 200$ km eine Überführungsgeschwindigkeit von $\frac{\Delta}{T} = 288$ m/sec zugeordnet ist, geschlossen werden muß, daß in der Höhe zwischen 30 und 40 km ein jähes Ansteigen der Schallgeschwindigkeit stattfindet und in diesem Ansteigen die dauernde Ursache für das Auftreten des abnormalen Schalles gesucht werden müsse.

B. Gutenberg[1]) verwendet eine etwas andere Methode. Er nimmt den Verlauf der Schallstrahlen in der Troposphäre gemäß der Temperaturverteilung als bekannt an und berechnet sich aus der für den Boden giltigen Laufzeitkurve eine Laufzeitkurve, die für den Verlauf der Strahlen in der Stratosphäre gilt, indem er die von einem Strahl in der Troposphäre zurückgelegten horizontalen Strecken von dessen beobachteter Reichweite abzieht und analog mit den Laufzeiten verfährt. Aus dieser für die Stratosphäre giltigen Laufzeitkurve berechnet er nach einer aus der Seismik herübergenommenen und unter dem Namen Herglotz-Wiechertsches Verfahren bekannten Methode die Schallgeschwindigkeit in den verschiedenen Höhen der Stratosphäre. Gutenberg kommt nach seiner Methode zu folgenden Zahlen:

Höhe in km	0	5	10—35	40	50
c in m/sec	337	315	291	340	360,

die ebenfalls ein starkes Ansteigen der Schallgeschwindigkeit in Höhen zwischen 30 und 50 km ergeben.

Wie weit die eben geschilderten Verfahren schlüssig sind, kann man ganz gut aus Fig. 1 erkennen. Dort sind die Strahlen bis 30 km Höhe nahezu so eingezeichnet, wie sie den bekannten Temperaturen entsprechen, darüber hinaus ist ein langsames, lineares Anwachsen der Schallgeschwindigkeit angenommen. Wie man unmittelbar aus der viel zu großen Reichweite (340 km statt etwa 150 km) der Strahlen sieht, kann diese Annahme unmöglich zutreffen. Man

1) Zeitschr. f. Geophys. **2**, 101, 1926; Naturwiss. **14**, 338, 1926; Physik. Zeitschr. **27**, 89, 1926.

muß, um eine entsprechend kleine Reichweite zu erzielen, annehmen, daß oberhalb von 30 km eine viel stärkere Krümmung der Strahlen einsetzt, als sie in der Figur eingezeichnet ist, d. h. die Schallgeschwindigkeit muß wesentlich rascher als um 1,5 m/sec pro km Höhe zunehmen.

Um über das Verhalten der Schallgeschwindigkeit in noch größeren Höhen halbwegs sichere Aussagen zu machen, dazu reicht das vorliegende Material noch nicht aus.

Überblicken wir das oben Auseinandergesetzte, so läßt sich sagen, als wichtigstes und recht sichergestelltes Resultat der Schallmessungen kann die Feststellung ausgesprochen werden, daß in Höhen zwischen 30 und 50 km ein rasches Ansteigen der Schallgeschwindigkeit auf einen Wert von mindestens 350 m/sec erfolgt.

Welche Schlüsse daraus für die Beschaffenheit der Stratosphäre in diesen Höhen zu ziehen sind, soll im nächsten Abschnitt dargelegt werden.

§ 7. Die Resultate der Schallstrahlensondierung der Atmosphäre.

Die Geschichte der Versuche, das Phänomen der Herabbiegung der Schallstrahlen aus den höheren Schichten der Atmosphäre zu erklären, ist lehrreich und interessant. Sie zeigt wieder einmal mit aller Deutlichkeit, wie leicht Vorurteile, die dadurch entstehen, daß man Resultate theoretischer Überlegungen für sicher hält, die es nicht sind, sich als Hemmnis im Fortschreiten der Erkenntnis zeigen. Gerade auf dem Gebiete der Geophysik, wo unser Wissen noch mit einem großen Grad der Unsicherheit behaftet ist, kann man sich diese Tatsache nicht eindringlich genug vor Augen halten.

Für das Herabbiegen der Schallstrahlen gibt es zwei Ursachen, die Zunahme des Windes und die der Schallgeschwindigkeit mit der Höhe. Viele Autoren, wie z. B. Emden, Morf, Kölzer sind dafür eingetreten, die Windgradienten als Hauptursache des Auftretens der abnormalen Schallfortpflanzung anzusehen. Aus der Tatsache jedoch, daß die innere Hörbarkeitszone in manchen Fällen nachweislich die Schallquelle ringförmig umgibt oder in entgegengesetzter Richtung festzustellen ist, kann nach den neusten Beobachtungen darüber mit Sicherheit geschlossen werden, daß der Wind, wenn er auch einen erheblichen Einfluß auf die Schallbewegung hat, doch nicht die typische Ursache für das Auftreten des abnormalen Schallgebietes sein kann.

So muß denn geschlossen werden, daß es die Zunahme der Schallgeschwindigkeit ist, die für dieses Auftreten verantwortlich gemacht werden muß. Welches sind nun die physikalischen Ursachen dieser Geschwindigkeitszunahme?

Die nächstliegende Annahme wäre, die Temperatur der Luft für das Anwachsen der Schallgeschwindigkeit verantwortlich zu machen. Die Geophysiker waren jedoch so in der Vorstellung befangen, daß das Strahlungsgleichgewicht in der Stratosphäre notwendig Temperaturkonstanz bedingen müsse, daß die vermutlich richtige Erklärung (Temperaturanstieg in der Atmosphäre) großen Widerständen begegnet und sich nur langsam Anerkennung erringt.

Von dem Borne[1]) hat als Erster den Versuch gemacht, das Vorhandensein leichter Gase, vor allem von Wasserstoff, für die Erklärung des Phänomens heranzuziehen. Diese Hypothese konnte zur Zeit ihrer Entstehung als sehr plausibel gelten, läßt sich aber heutzutage nicht mehr aufrecht erhalten, weil sie erfordern würde, daß in 30 km Höhe die Atmosphäre bereits zu einem Viertel aus Wasserstoff bestände, was wohl als ausgeschlossen betrachtet werden darf.

Später hat A. Wegener[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß möglicherweise auch die starke Abnahme des Druckes mit der Höhe, die Ursache der Zunahme der Schallgeschwindigkeit abgeben könne, da die Laplacesche Schallgeschwindigkeitsformel nur unter der Annahme gilt, daß die Druckschwankungen klein sind und da nach oben gehende Schallwellen sich in Riemannsche Stoßwellen umwandeln müssen, die sich wesentlich rascher fortpflanzen, als der normale Schall. Wiechert[3]) hat jedoch durch eine Überschlagsrechnung gezeigt, daß dieser Erklärungsversuch daran scheitert, daß die bei den Schallwellen eintretenden Druckschwankungen auch bei günstigen Annahmen, nicht groß genug werden, um Überschallgeschwindigkeit zu erzeugen.

So bleibt denn vorläufig als letzter und vermutlich richtiger Erklärungsgrund, die Annahme übrig, daß in Höhen zwischen 30 und 50 km die Temperatur der Luft entsprechend der Schallgeschwindigkeit von 350 m/sec mindestens einen Wert von 306° abs. oder 33° C erreicht.

Dieses überraschende Resultat wird gestützt durch Erfahrungen auf anderen Gebieten; so durch die bereits in der Einleitung erwähnte Theorie der Meteoriten von Lindemann und Dobson. Allerdings fußt diese Theorie auf nicht ganz überzeugenden Annahmen, so daß man besser sagen könnte, sie werde durch die Resultate der Schallmessungen unterstützt.

Ferner gibt das Vorhandensein einer Ozonschicht, die nach den neuesten Untersuchungen

1) Physik. Zeitschr. **11**, 483, 1910.
2) Zeitschr. f. Geophys. **1**, 297, 1925.
3) Göttinger Nachr. 1925, S. 49.

in etwa 45—50 km Höhe vorhanden ist, durch ihre Ultraviolett-Absorption eine physikalische Erklärung der hohen Temperatur ab, wie aus den Ausführungen von Pelzer[1]) zu entnehmen ist; auch Wiechert hat in der letzten seiner drei Abhandlungen diesbezügliche Überschlagsrechnungen gemacht.

Die sehr begründete Vermutung, daß in Höhen von 40 km in der Atmospäre tropische Temperatur herrscht, ist die erste wesentliche Feststellung, die wir den Schallmessungen der Notgemeinschaft verdanken.

Da die Erwartung ausgesprochen werden darf, daß die Schallstrahlenanalyse imstande sein werde, noch viel weitergehende Aufschlüsse über die Beschaffenheit der Atmosphäre in den vom Schall durcheilten Schichten zu bringen, kann nur die Hoffnung ausgesprochen werden, daß diese Versuche nach den nötigen Vorarbeiten ihre Fortsetzung finden.

Aus diesem Grunde möchte ich im letzten Abschnitt noch auseinandersetzen, in welcher Weise diese Versuche meiner Ansicht nach verbessert und ausgestaltet werden sollten.

§ 8. Die weitere Ausgestaltung der Schallmeßversuche.

1. Zunächst scheint es mir wichtig, Apparate zur Schallaufnahme zu besitzen, die einerseits leicht transportabel und aufstellbar sind, andererseits aber gestatten, nicht nur den ersten Einsatz der Schallwelle zu beobachten, sondern auch den zeitlichen Verlauf des Druckes quantitativ zu ermitteln. Die theoretische Vorarbeit für die rationelle Konstruktion eines solchen Instrumentes liegt in der „Theorie der automatischen Seismographen" von E. Wiechert[2]) und der Arbeit von W. Schmidt[3]) „Über die Analyse des Donners" bereits vor. Ob bzw. wie weit der Kühlsche Undograph bereits diesen Forderungen entspricht, vermag ich mangels genauer Daten nicht zu beurteilen.

2. Es erscheint sehr wichtig, eine Anordnung der Beobachtungsstationen zu treffen, die möglichst wertvolle Resultate zu ergeben verspricht. Einem sehr einleuchtenden Vorschlag von O. Meißer[4]) entsprechend, wären, wenigstens an einzelnen Stellen drei Beobachtungsstationen in einem Dreieck von 500—1000 m Seitenlänge zu einer Gruppe zu vereinigen, um den Winkel, unter dem der Schallstrahl die Erde trifft, nach Größe und Azimut festzulegen, da die Kenntnis dieses Winkels wichtige Aufschlüsse ergibt. Auch würden solche nahe gelegenen Stationen ermöglichen, Windstörungen mit größerer Sicherheit als solche zu erkennen. Die drei Stationen müßten durch Kabel verbunden sein, um eine Zeitregistrierung von etwa 0,02 sec relativer Genauigkeit erreichen zu können. Vier solcher Tripelstationen an je zwei gleich weit von der Schallquelle, aber in entgegengesetzter Richtung liegenden Punkten, dürften bessere Resultate ergeben, als eine größere Zahl gleichmäßig verteilter Stationen.

3. Zur Erzielung möglichst genauer Zeitangaben, ohne zu kostspielige Hilfsmittel, wäre es zweckmäßig, in der Nähe des Sprengortes eine Kurzwellensendestation zu errichten, die vor und nach jeder Explosion ein Zeitzeichen aussendet, und den einzelnen Beobachtern Avisos übermittelt. Auf radiotelegraphischem Wege wäre es auch leicht möglich, etwa am Vortage die Versuche abzusagen, wenn die Wetterprognose ungünstig ist und sie anzusagen, wenn günstige Wetteraussichten eingetreten sind. Bei den außerordentlich hohen Kosten jedes solcher Versuche, wären auf diese Weise wesentliche Ersparungen zu erzielen.

4. Von großer Bedeutung wäre noch eine möglichst intensive meteorologische Durchforschung des Schallfeldes am Meßtage; vor allem käme es auf eine Festlegung der Windrichtung und Stärke in den höchsten, durch Pilotballons erreichbaren Luftschichten an. Dies würde am sichersten gelingen, wenn die einheitliche Leitung der Untersuchung einer meteorologischen Zentralstelle übertragen würde.

5. Schließlich ist von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit, daß die Beobachtungsresultate rasch publiziert und damit der allgemeinen Bearbeitung zugänglich werden, und zwar in einer Form, die dem einzelnen nicht endlose Rechenarbeit aufnötigt, die die Zentralstelle einmal für alle ausführen kann. Dahin gehört vor allem die Angabe der Beobachtungsorte in Polarkoordinaten bezüglich der Schallquelle und die Bekanntgabe der beobachteten meteorologischen Daten und der Apparatkonstanten.

Da zu erwarten ist, daß rationell durchgeführte Schallmeßversuche sehr interessante Ergebnisse zeitigen werden, so ist zu hoffen, daß sich eine genügende Zahl geschulter Kräfte finden wird, die die Mühe der Mitarbeit auf sich nehmen, und zu wünschen, daß die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft auch in Hinkunft ihre reichen Mittel in den Dienst dieser Sache stellt.

1) l. c.
2) Göttinger Abh. N. F., Bd. II, Nr. 1.
3) Wiener Ber. IIa **121**, 2045, 1912.
4) Zeitschr. f. Geophys. **3**, 285, 1927.

Literaturverzeichnis.

Es wird auf das ausführliche Literaturverzeichnis in A. Wegeners Artikel „Akustik der Atmosphäre" in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik V_1, XI. Auflage 1928 verwiesen. Die seither erschienenen Arbeiten sind untenstehend angeführt.

G. Angenheister, „Das Problem der Schallausbreitung", Meteor. Zeitschr. **43**, 467—471, 1926.
R. Berger, „Die Schalltechnik". Sammlung Vieweg, Heft 83, Braunschweig 1926, 112 S.;
H. Bouasse, „Acoustique générale. Ondes aériennes." Paris 1926, 538 S.
E. Esclangon, „L' acoustique des canons et des projectiles". Paris, Gauthier Villars, 1926, 388 S.
B. Gutenberg, „Über die Ausbreitung des Schalles in der Atmosphäre". Naturwiss. **14**, 338, 1926.
— „Die Entstehung der anormalen Schallzone bei Explosionen". Zeitschr. f. Geophys. **2**, 260 bis 265, 1926.
Kühl, „Aufgaben und Hilfsmittel der atmosphärischen Akustik". Naturwiss. **14**, 601, 1926.
R. Meyer, „Ist die äußere Hörbarkeitszone durch Überschallgeschwindigkeit der Welle in der Stratosphäre zu erklären?" Zeitschr. f. Geophys. **2**, 236—242, 1926.
E. T. Paris, „On apparatus for investigating the strength of fogsignals". J. Scient. Instr. **3** 187—198, 1926.
F. Ritter, „Beitrag zur Beobachtung der durch die Sprengungen bei la Courtine im Mai 1924 erzeugten Schallwellen". Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 152, 1926.
J. W. St. Rayleigh, „The Theory of Sound, Bd. I. Zweite durchgesehene und erweiterte Auflage, 494 S. (1926).
T. C. Sutton, „Shape of Waves from large Explosion." Phil. Mag. **2**, 137—143, 1926.
— „Neuere Untersuchungen zur akustischen Meteorologie." Naturw. **14**, 623, 1926.
E. Wiechert, „Bemerkungen über die anormale Schallausbreitung in der Luft." 2. u. 3. Mitt. Göttinger Ber., 93—103 und 201—211, 1926.
— „Über Schallausbreitung in der Atmosphäre." Meteor. Zeitschr. **43**, 81—91, 1926.
— „Die Akustik der Geschütze und Geschosse." Riv. de Artiglieria e Genio, Rom 1926.
— „Die Akustik des Schießens." Woina i Technika Nr. 261. Moskau 1926.
— „Die Ausbreitung des Schalles und die Methoden der Schallmessung." Vojenski Rozhledy, Prag, Nr. 5.
H. Hergesell, „Die Arbeiten der Kommission zur Erforschung der Schallausbreitung in der Atmosphäre." Meteor. Zeitschr. **44**, 301—306, 1927.
— „Die Arbeiten der Kommission zur Erforschung der Schallausbreitung in der Atmosphäre vom Mai 1923 bis Ende Oktober 1926." Lindenberg 1927, 20 S.
W. C. Holmes, „The detonation wave from solid explosives." J. Franklin Inst. **203**, 549—559, 1927.
O. Meißer, „Der Einfallswinkel des anormalen Luftschalles." Zeitschr. f. Geophys. **3**, 285 bis 292, 1927.
Fr. Nölke, „Zur Erklärung der anormalen Schallfortpflanzung." Physik. Zeitschr. **28**, 302 bis 304, 1927.
G. St. Perrot und D. B. Gawtrop, „Propagation of detonation across an airgap between two cartridges of explosive." J. Franklin Inst. **203**, 387—406, 1927.
J. Picht, „Beitrag zur Theorie des Geschoßknalles." Zeitschr. f. Geophys. **3**, 224—236, 1927.

Graz, Physikalisches Institut der Universität. Dezember 1928.

(Eingegangen 26. Dez. 1928.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie des Hörens.

Über die Bestimmung des einem reinen Tonempfinden entsprechenden Erregungsgebietes der Basilarmembran vermittelst Ermüdungserscheinungen.

(Mitteilung aus dem k. ung. Telegraphentechnischen Versuchsamt, Budapest.)

Von Georg v. Békésy.

I. Einleitung.

Es ist eine bekannte Erscheinung der Sinnesorgane, daß beim plötzlichen Einwirken einer konstanten Reizstärke die entsprechende Empfindungsstärke sich erst innerhalb einiger Zehntel Sekunden voll ausbildet und schon wenige Sekunden später infolge Ermüdung von diesem maximalen Wert stark und andauernd abfällt. Für den Tastsinn hat insbesondere M. v. Frey[1]) dieses Verhalten der Empfindungsstärke untersucht und unter anderem festgestellt, daß die Druckempfindung, die etwa einem kleinen auf die Haut gesetzten Gewicht entspricht, schon innerhalb 3 Sekunden, infolge Ermüdung, je nach der Größe des Gewichtes und der Reizfläche auf den dreifünftel bis einfünftel Teil herabsinken kann.

Da die Schallempfindungen durch die Druckempfindungen auf der Basilarmembran vermittelt werden, die mit den Druckempfindungen auf der Haut eine gewisse Ähnlichkeit besitzen, so ist zu erwarten, daß die Lautstärke eines Tones infolge Ermüdung mit der Zeit ebenfalls stark abnimmt.

1) v. Frey und Goldman, Zeitschr. f. Biol. **65**, 183, 1914.

Da nun nach Ansicht der Physiologen[1]) die Ermüdungserscheinungen nicht etwa im zentralen Nervensystem oder in den Nerven, die zu den Sinnesorganen führen, ihren Sitz haben, sondern unmittelbar in den Sinnesorganen entstehen, d. h. bei einer Schallempfindung an den Druckstellen der Basilarmembran, so lassen sich diese Erscheinungen dazu benutzen, um zwischen den verschiedenen Hörtheorien eine Entscheidung zu treffen.

So wird z. B. nach der Resonanztheorie von Helmholtz bei der Einwirkung eines reinen Tones nur eine ganz schmale Zone der Basilarmembran erregt und nur an dieser Stelle der Basilarmembran werden die Nervenenden ermüdet. Ändert man daher nach einer gewissen Zeit die Frequenz des Tones, so wird, falls der Frequenzunterschied zwischen den beiden Tönen ein sehr geringer ist, die Erregungsstelle der Basilarmembran nicht viel von der vorhergehenden abweichen und es werden daher zum größten Teil Nerven erregt, die schon durch den vorhergehenden Ton ermüdet waren. Es wird daher die Lautstärke des zweiten Tones ebenfalls geschwächt erscheinen. Ist dagegen der Frequenzunterschied ein größerer, so kommen ganz andere Fasern der Basilarmembran in Erregung, deren Nerven noch nicht ermüdet sind, so daß keine Schwächung der Lautstärke des zweiten Tones erfolgt.

Für die allgemein angenommene logarithmische Dämpfung der Ohrenresonatoren $\vartheta = 0{,}1$, beträgt die Schwingungsamplitude einer Faser, deren Eigenfrequenz von der des Tones um 15 Proz. abweicht bloß ein Zehntel der Schwingungsamplitude bei Resonanz, so daß man erwarten kann, daß bei einem 30 Proz. Frequenzunterschied zwischen den beiden Tönen keine gegenseitige Beeinflussung mehr eintritt.

Anders liegen die Verhältnisse nach der Ewaldschen Schallbildtheorie. Nach ihr setzt schon ein reiner Ton die gesamte Basilarmembran in Schwingungen, derart, daß längs der Membran stehende Schwingungen entstehen, die von dem Gehirn zu einer Tonempfindung vereinheitlicht werden. Da somit abgesehen von den Knotenpunkten sämtliche Teile der Membran ermüdet werden, so erwartet man, daß die Lautstärke eines beliebigen darauffolgenden Tones die gleiche Ermüdung aufweist. Etwas kleiner wird die Ermüdung nur für solche Töne sein, deren Frequenz ein ungeradzahliges Vielfach oder ungeradzahliger Teil des Ermüdungstones ist, so daß für diese Frequenzen die Schwingungsbäuche an vorhergehende Knotenstellen zu liegen kommen, wo keine Ermüdung der Nervenenden eintrat.

1) M. v. Frey, Die Tangorezeptoren des Menschen, in Bethe, Handb. d. Physiol. Bd. XI, Rezeptionsorgane I, Seite 97.

Nach den Theorien von P. Bonnier, E. ter Kuile und Max Meyer entsteht längs der Basilarmembran ein gedämpfter Wellenzug, der bei höheren Schwingungszahlen wegen der kleineren Wellenlänge nur die unmittelbar in der Nähe des Steigbügels befindlichen Teile der Basilarmembran in Schwingungen versetzt, während für tiefere Frequenzen, entsprechend der größeren Wellenlänge, der Wellenzug ein größeres Bereich der Basilarmembran erregt. Es wird daher der zweite Ton, falls seine Frequenz größer ist als die des Ermüdungstones, eine starke Ermüdung aufweisen, während in den Fällen, wo seine Frequenz tiefer liegt, neue Teile der Basilarmembran in Schwingung kommen, so daß nur eine geringe Ermüdung nachzuweisen ist.

Wie man sieht, ergeben die Ermüdungserscheinungen für die verschiedenen Theorien des Hörens gut überprüfbare Folgerungen, außerdem besitzen sie für die akustische Meßtechnik deshalb ein gewisses Interesse, da bei Lautstärkemessungen der größte Teil des sogenannten persönlichen Einflusses in der verschiedenen Ermüdung der einzelnen Beobachter zu suchen ist.

II. Die Ermüdungserscheinungen.

Um festzustellen in welchem Maße sich die Lautstärke eines plötzlich eingeschalteten konstanten Tones mit der Zeit ändert, dient die folgende, in Fig. 1 dargestellte Schaltung. Der

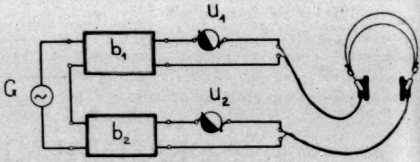

Fig. 1. Schaltung zur Feststellung der zeitlichen Lautstärkeabnahme.

Wechselstromgenerator G arbeitet auf zwei hintereinander geschalteten Eichleitungen b_1 und b_2, die über je einem Unterbrecher U_1 und U_2 zu dem zu je einem Ohr gehörigen Fernhörer führen. Die Eichleitungen, die die Lautstärke des Tones in meßbarer Weise zu ändern gestatten, besitzen stets eine so große Dämpfung[1]), daß das Öffnen oder Schließen der Unterbrecher auf die Größe des Generatorstromes ohne Einfluß ist.

Der Unterbrecher U_1 und U_2, der den Ton auf gewisse Zeitintervalle einzuschalten erlaubt, besteht, wie aus der Fig. 2 ersichtlich, aus je zwei Scheiben, deren halber Umfang einen Metallring besitzt. Die Metallringe der beiden Scheiben

1) Breisig, Lehrbuch der theoretischen Telegraphie.

sind miteinander leitend verbunden, so daß die beiden Schleiffedern Kontakt geben, wenn beide Federn zu gleicher Zeit auf den Metallring zu liegen kommen. Jede Scheibe besitzt außerdem einen Sperrhaken, der in ein mit der Achse fest verbundenes Zahnrad mit numerierten Zähnen, eingreift. Die Drehungsachse ist mit einer Kopplungsvorrichtung derart versehen, daß beim Niederdrücken einer Taste die Achse automatisch mit einer sich mit konstanter Umlaufgeschwindigkeit drehenden Achse gekoppelt wird, eine Umdrehung ausführt und dann wiederum zum Still-

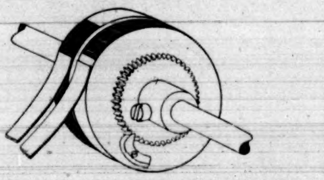

Fig. 2. Unterbrecher mit einstellbarer Schaltzeit.

stehen kommt[1]). Man kann somit durch entsprechende Verdrehung der Scheiben, die an den numerierten Zähnen abgelesen werden kann, und der Einstellung der Umlaufgeschwindigkeit der Achse, wofür eine entsprechende Zahnradübersetzung dient, erreichen, daß nach Ablauf einer gewissen Zeit nach dem Niederdrücken der Taste, ein Ton für einen gewissen Zeitintervall eingeschaltet wird.

Mittels dreier solcher auf eine gemeinsame Achse montierter Scheibenpaare konnten sämtliche, für die folgenden Versuche notwendigen Zeitschaltungen ausgeführt werden.

Bei den vorliegenden Versuchen wurden die Unterbrecher so eingestellt, daß in einem Fernhörer der lang andauernde Ermüdungston entsteht, während in dem auf dem anderen Ohr befindlichen Fernhörer sofort nach Aufhören des Ermüdungstones ein etwa 0,2 Sekunden langer Tonimpuls erfolgt, dessen Lautstärke vermittels der Eichleitung so eingestellt wird, daß der Tonimpuls ebenso laut erscheint, wie das Ende des Ermüdungstones.

Es zeigt sich sofort, daß mit zunehmender Länge des Ermüdungstones die Lautstärke des Tonimpulses immer stärker geschwächt werden muß.

Damit man reproduzierbare Werte erhält, muß man dafür Sorge tragen, daß nach jedem Versuch eine angemessene Pause erfolgt, die je nach der Länge des Ermüdungstones zwischen drei und acht Minuten liegt.

1) Eine solche Kopplungsvorrichtung befindet sich bei jedem Typendruck-Telegraphen, verwendet wurde ein alter Hughes-Apparat.

In Fig. 3 ist dargestellt, wie die Lautstärke eines Tones von 800 Hz. und 10 Dyn/cm² Druck mit der Zeit infolge Ermüdung abnimmt. Die Ordinate gibt dabei an, um wievielmal schwächer der Ton im Verhältnis zu seiner maximalen Lautstärke L_0 erscheint. Die ausgezogene Kurve stellt den Mittelwert von 10 Personen dar, während die obere und untere punktierte Kurve von den Personen mit der kleinsten und größten Er-

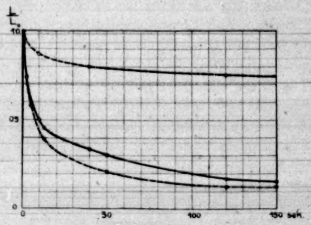

Fig. 3. Abnahme der Lautstärke infolge Ermüdung bei verschiedenen Personen.

müdung erhalten wurden. Wie man sieht ist der persönliche Einfluß ein sehr großer, so daß es bei Messungen, bei denen die Ermüdung einen Einfluß hat, gelegentlich zu starken Abweichungen kommen kann.

Von der Lautstärke des Ermüdungstones hängt die Ermüdung ebenfalls in starkem Maße ab. Dies zeigt die Fig. 4 für einen Ton von 800 Hz., der fünfmal stärker bzw. fünfmal schwächer ist als die verwandte normale Lautstärke

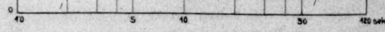

Fig. 4. Abhängigkeit der Ermüdung von der Lautstärke.

L_n von 10 Dyn/cm², von einer Person mittlerer Ermüdung aufgenommen.

Von der Frequenz des Tones hängt dagegen die Ermüdung in dem untersuchten Frequenzbereich von 300 bis 8000 Hz. sehr wenig ab, wenn man dafür sorgt, daß die Lautstärke des Tones bei den verschiedenen Frequenzen stets 10 Dyn/cm² beträgt. Es ist daher auch für ein Frequenzgemisch, einem Geräusch, wie man es z. B. dadurch in einem Fernhörer erhält, daß man einen Wechselstrom von 800 Hz. mittels eines

Pendelunterbrechers sehr rasch unterbricht, die Ermüdung gleich groß wie für einen Ton, wenn die Lautstärke des Geräusches derjenigen des Tones entspricht, was man durch direkten Vergleich im Fernhörer feststellt.

Für anders geartete Geräusche dagegen, deren Lautstärke starke momentane Schwankungen aufweist, ist die Ermüdung meist kleiner, da während der Zeit geringerer Lautstärke eine Erholung eintritt. Auch für die normale Sprache, die ebenfalls starke Lautstärkeschwankungen aufweist, ist die Ermüdung geringer als für einen gleichlaut erscheinenden Ton. Sinkt z. B. die Lautstärke des Tones auf den dritten Teil, so sinkt diejenige der Sprache bloß um 20 Proz. Gerade beim Vergleich der Lautstärke der Sprache mit derjenigen eines bekannten Tones, um auf diese Weise einen

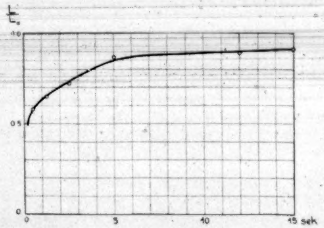

Fig. 5. Die auf einen Tonreiz von zwei Minuten folgende Erholung.

Anhalt über die Lautstärke der Sprache zu erhalten, eine in der Fernsprechtechnik häufig auszuführende Messung, spielt die Ermüdung eine Rolle. Denn es erfordert die Messung eine gewisse Zeit, so daß Personen mit starker Ermüdung den Ton im Verhältnis zur Sprache stets schwächer hören als Personen mit geringer Ermüdung. Auch beim Vergleich der Lautstärke zweier Töne kann man oft beobachten, daß der zuerst eingeschaltete Ton trotz vollkommener Lautstärkengleichheit lauter erscheint.

Um auch über den Grad der Erholung ein Bild zu erhalten, wurde das eine Ohr zwei Minuten lang der Einwirkung eines normallauten Tones von 800 Hz. ausgesetzt, worauf der Ton unterbrochen wurde und nach einer gewissen Pause ein kurzer 0,2 Sekunden lang dauernder Tonimpuls gleicher Schallstärke im nämlichen Ohr folgte. Die Lautstärke dieses Tonimpulses wurde nun mit der Lautstärke eines gleich lang dauernden und sofort darauf folgenden Impulses im anderen Ohr verglichen. Die Fig. 5 gibt darüber Aufschluß, wie mit zunehmender Länge der Pause, der Tonimpuls allmählich seine volle Lautstärke erreicht, die er dann besitzt, wenn keine vorhergehende Ermüdung stattfindet.

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, wie die Lautstärke eines Tones sich kurz nach dem Einschalten ausbildet. Zu diesem Zwecke wurde die Lautstärke eines Tonimpulses, dessen Zeitdauer in Fig. 6 die Abszisse angibt, mit der Lautstärke eines Impulses im anderen Ohr verglichen, dessen Zeitdauer konstant 0,2 Sekunden betrug. Wie man sieht, erreicht ein Ton von 800 Hz. und normaler Lautstärke bei Personen mittlerer Ermüdung bereits nach 0,18 Se-

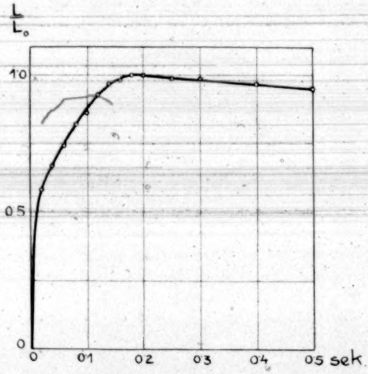

Fig. 6. Die Zunahme der Lautstärke eines Tones kurz nach dem Einschalten.

kunden seinen maximalen Wert um von hierab allmählich abzufallen. Bei Versuchspersonen mit sehr geringer Ermüdung erreicht die Lautstärke ebenfalls schon innerhalb dieser Zeit bis auf 3—5 Proz. ihren vollen Wert. Der maximale Wert aber wird meist erst in 0,5 Sekunden erreicht, worauf ebenfalls ein langsames Absinken erfolgt.

Mit zunehmender Lautstärke, etwa bei einer zehnmal größeren als die normale Lautstärke, wird der maximale Wert, bei mittlerer Ermüdung, bereits nach 0,12 Sekunden erreicht. Bei sehr kleinen Lautstärken ganz nahe der Hörgrenze jedoch kann es oft vorkommen, daß erst nach einer halben Sekunde sich die volle Lautstärke des Tones ausbildet.

In dem untersuchten Frequenzbereich von 300 bis 2000 Hz. zeigt der Lautstärkenanstieg für Töne gleicher Lautstärke ein ganz ähnliches Aussehen, wobei für die höheren Töne die maximale Lautstärke im Durchschnitt in einer um etwa 30 Proz. kleineren Zeit erreicht wird, doch zeigen sich größere persönliche Unterschiede, indem bei einzelnen Personen keine derartige Frequenzabhängigkeit ermittelt werden konnte.

III. Über den Entstehungsort der Ermüdungserscheinungen.

Es ist bereits hervorgehoben worden, daß nach Ansicht der Physiologen die Ermüdung in den Nervenenden der Basilarmembran stattfindet, wo infolge Druckänderungen durch Osmose Konzentrationsänderungen in den einzelnen Zellen entstehen können, die eine elektrische Reizung der Nerven bewirken.

Ferner ist gelegentlich betont worden, daß auch das Ohr gegenüber übermäßiger Schalleinwirkung ein Schutzorgan besitzt[1]), ganz ähnlich wie das Auge, bei dem die Irisblende gegen übermäßiges Licht schützt. Es ist nämlich bekannt, daß der Tensor tympani, ein kleiner Muskel, der in der Mitte des Trommelfelles angreift und dasselbe einwärts spannt, bei Personen, die ihn willkürlich zu kontrahieren vermögen, bei jeder Kontraktion eine deutliche Abnahme der Lautstärke eines Tones oder Geräusches bewirkt. Da eine derartige, allerdings etwas kleinere Tensorkontraktion bei jedem Schallreiz unwillkürlich eintritt und mit zunehmender Schallstärke ebenfalls zunimmt, so erfolgt in der Tat eine Beeinflussung der Lautstärke eines Tones. Da es schwer ist die durch den Tensor bewirkte Spannung des Trommelfelles quantitativ zu erfassen, so wurde das Trommelfell durch Erhöhung des Luftdruckes im Gehörgang gespannt. Da auch der Tensor nicht punktförmig an dem Trommelfell angreift, so wird der Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Spannungsarten nicht sehr ins Gewicht fallen. Bereits Kessel[2]) hatte festgestellt, daß eine derartige Erhöhung des Luftdruckes im Gehörgang eine Schwächung der Stimmgabeltöne bewirkt.

Um quantitative Ergebnisse zu erhalten, wurde die in Fig. 7 dargestellte Versuchsanordnung gewählt. Die eine Muschel eines Kopffernhörers ist dabei mit einem eng anliegenden Gehäuse umgeben, dessen eine Öffnung mittels eines Gummifortsatzes in den Gehörgang eingeführt wird. Die andere Öffnung führt über eine Kapillare, um momentane Druckschwankungen auszugleichen, zu einer Luftpumpe und zu einer Waschflasche, wobei je nach der Tiefe, mit der das längere Rohr unter dem Flüssigkeitsspiegel taucht, die Größe des an einem Manometer ablesbaren Luftdruckes eingestellt werden kann. Will man Druckverminderungen herstellen, so ist die Pumpe an das kürzere Rohr der Waschflasche anzuschließen. Es ist zweckmäßig die Druckänderungen nicht rasch vorzunehmen, da sonst eine gegenseitige Verschiebung der Gehörknöchelchen eintritt, die ebenfalls die Übertragungsgüte des Mittelohres ändert, jedoch in einer nicht reproduzierbaren Weise.

Um nun die Lautstärkenänderung eines Tones bei einer Druckänderung zu bestimmen, wurde zunächst bei abgeschalteter Pumpe die Eichleitung b_1 solange verändert, bis die Töne in den beiden Fernhörern beim Umschalten des Schalters S_1 gleich laut erschienen. Hierauf wurde die Pumpe in Tätigkeit gesetzt und nach etwa einer Minute auf Lautstärkengleichheit eingestellt, wobei die Änderung von b_1 die der Druckänderung entsprechende Lautstärkenänderung ergibt. Der Generator G_2 dient dazu, um die verschiedenen Frequenzen stets auf gleiche Lautstärke einzustellen, was dann erreicht ist, wenn beim Umschalten des Schalters S_2 durch entsprechende Änderung der Eichleitung b_2, die beiden Töne verschiedener Frequenz gleich laut sind. In Fig. 8 ist nun durch die ausgezogene Kurve dargestellt in welchem Verhältnis für verschiedene Frequenzen, die Lautstärke eines Tones sich ändert, wenn das Trommelfell einer Druckerhöhung von 10 cm Wassersäule ausgesetzt wird. L_0 gibt dabei die ursprüngliche Lautstärke an, die um

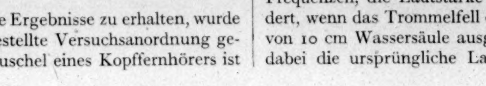

Fig. 7. Anordnung zur Bestimmung der Lautstärkenänderung bei einer Druckänderung im Gehörgang.

1) Ernst Mangold, Das äußere und das mittlere Ohr und ihre physiologischen Funktionen. Bethe, Handb. d. Phys. Bd. XI, S. 406.

2) Kessel, Arch. f. Ohrenheilk. **18**, 148, 1882.

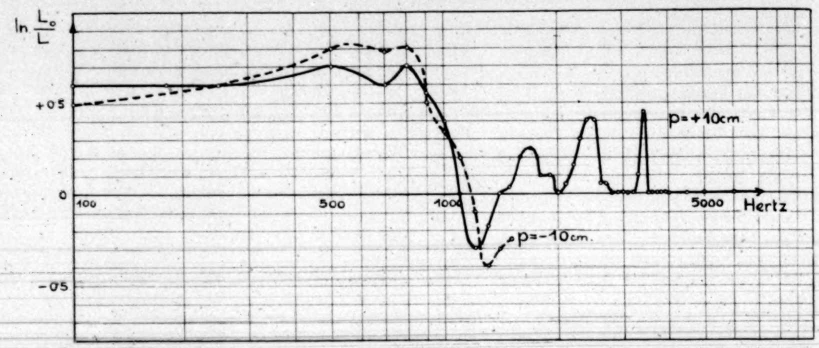

Fig. 8. Frequenzabhängigkeit der einer Druckänderung entsprechenden Lautstärkenänderung.

Ermüdungen zu vermeiden ein Fünftel der normalen Lautstärke war, und L die Lautstärke nach der Druckerhöhung. Wie man sieht, erfolgt in dem tieferen Frequenzbereich bis über 1000 Hz., bei anderen Versuchspersonen bis über 1800 Hz., durchweg eine Verkleinerung der Lautstärke etwa um das zweifache. Dies hängt wohl damit zusammen, daß bis zu diesen Frequenzen, der Resonanzfrequenz des Trommelfelles, das Trommelfell als Ganzes schwingt, so daß eine Spannung der Membran auf die Schwingungsamplituden verkleinernd wirkt. Für eine etwas höhere Frequenz zeigt sich bei den meisten Versuchspersonen ein kleiner Frequenzbereich, wo eine Druckerhöhung auch die Lautstärke vergrößert. Für noch höhere Frequenzen tritt dagegen immer eine Schwächung der Lautstärke ein, und zwar mit einer sehr starken Frequenzabhängigkeit. Diese starke Frequenzabhängigkeit weist darauf hin, daß für diese hohen Frequenzen das Trommelfell nicht mehr als ganzes, sondern in einzelnen voneinander unabhängigen Teilen schwingt, deren Schwingungen nur für gewisse Frequenzen auch den Gehörknöchelchen mitgeteilt werden. Bereits Kessel und Waetzmann[1]) haben auf diese Tatsache hingewiesen welche auch direkt beobachtet werden kann. Auch läßt sich daraus folgern, daß die bei der Frequenzabhängigkeit der Hörschwelle sich zeigenden Kräuselungen im mittleren Frequenzbereich zum Teil durch die vielen Resonanzstellen des Trommelfelles bewirkt werden.

Für ganz hohe Frequenzen dagegen scheint eine Änderung der Spannung des Trommelfelles für die Schallübertragung ohne Einfluß zu sein, so daß sich die Erfahrung der Ohrenärzte bestätigt, wonach für die höheren Frequenzen das Trommelfell für die Schallübertragung keine besondere Bedeutung besitzt.

1) Kessel, a. a. O.

Betrachtet man die einer Druckänderung entsprechende Lautstärkenänderung genauer, wie dies die Fig. 9 zeigt, so fällt zunächst auf, daß ein Ton, der zehnmal stärker ist als die normale Lautstärke L_n, ganz bedeutend stärker geschwächt wird, als ein Ton der zehnmal kleiner ist. Es geht somit der Mittelohrapparat bei einer Druckerhöhung in ein Übertragungssystem über, das die Töne großer Lautstärke weniger gut über-

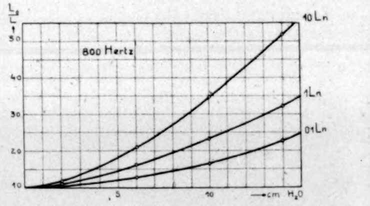

Fig. 9. Abhängigkeit der Lautstärkenänderung vom Drucke.

trägt, als die schwächeren Töne. Es stellt daher das Trommelfell in einem durch Luftdruck von einigen mm Wassersäule gespannten Zustand, ein nichtlineares Übertragungssystem dar. Ist das Trommelfell in normalem Zustand ebenfalls ähnlich stark gespannt, so kann es in der Tat, wie besonders von Helmholtz hervorgerufen wurde, zur Erklärung der im Ohr entstehenden Kombinationstöne herangezogen werden. Dafür spricht auch, daß bei einer zunehmenden Druckerhöhung ein reiner Ton immer mehr oberwellenreicher zu werden scheint. Nun hat aber Köhler[1]) durch Beobachtung der Bewegung eines auf das Trommelfell geklebten kleinen Spiegels festgestellt, daß die Einbuchtung des Trommelfelles infolge der Tensorspannung selbst bei den stärk-

1) Köhler W., Zeitschr. f. Psychol. u. Phys. d. Sinnesorg., Psychol. Abt. **54**, 241, 1910.

sten Schallfeldern nur um etwa 30 Proz. größer ist als die Schwingungsamplitude des Trommelfelles. Man erkennt dies daran, daß ein von dem Spiegel reflektierter Lichtstrahl beim Auftreffen eines Schalles auf das Trommelfell sich plötzlich aus seiner Ruhelage verschiebt, und dann mit einer solchen Amplitude schwingt, daß die ursprüngliche Ruhelage fast erreicht wird. Folglich ist die durch die unwillkürliche Tensorkontraktion bewirkte Spannungsänderung des Trommelfelles von der gleichen Größenordnung, wie die durch den Schalldruck entstehende Spannung. Da nun für einen sehr lauten Ton der Schalldruck etwa 100 Dyn/cm², d. h. 0,1 cm Wassersäule beträgt, so ersieht man aus der Fig. 9, daß die so kleinen Druckänderungen entsprechenden Schallschwächungen für uns wohl nicht in Betracht kommen.

Außerdem ist es auch unwahrscheinlich, daß die durch die Tensorkontraktion bewirkte Spannung des Trommelfelles ausreicht, um die beobachtete Stärke der Kombinationstöne besonders bei kleiner Lautstärke zu erklären, vielmehr wird der größere Teil derselben der Gleichrichtwirkung in der Schnecke zuzuschreiben sein. Auch die Tatsache, daß für eine beliebige Druckerniedrigung bei tiefen Frequenzen ebenfalls eine Schwächung der Lautstärke eintritt, wie dies die punktierte Kurve in Fig. 8 für einen größeren Druck darstellt, zeigt, daß unter normalen Verhältnissen das Trommelfell trotz seiner scheinbar stark gespannten äußeren Form in einer gewissen Gleichgewichtslage ist.

Daß die Spannung des Trommelfelles auf die Ermüdungserscheinungen keinen Einfluß hat, konnte auch direkt gezeigt werden, indem die aufgenommene Ermüdungskurve bei einem Überdruck von 10 cm Wassersäule gegenüber der bei normalen Verhältnissen, nicht die geringste Veränderung zeigte. Sogar auf den Lautstärkeanstieg kurz nach dem Einschalten eines konstanten Tones muß die Tensorkontraktion einen geringen Einfluß haben, da bei einer Druckerhöhung von 10 cm sich die Kurve nur insofern ändert, daß meist die maximale Lautstärke um 0,015 Sekunden früher erreicht wird. Da nämlich auch die Tensorkontraktion eine gewisse Zeit braucht um sich auszubilden, so setzt ihre Lautstärke schwächende Wirkung, die übrigens bloß etwa einige Proz. betragen kann erst nach etwa 0,15 Sekunden ein, womit das Lautstärkemaximum zeitlich verschoben wird, gegenüber dem Fall, wo das Trommelfell durch einen äußeren Druck schon so gespannt ist, daß die Tensorkontraktion keinen weiteren Einfluß auszuüben vermag.

Schließlich wollen wir auch noch nachweisen, daß für die Ermüdung das zentrale Nervensystem nicht maßgebend ist. Man kann nämlich das eine Ohr einer längeren starken Schallwirkung aussetzen, ohne, daß die Ermüdung des anderen Ohres beeinflußt wird.

Da in diesem Falle die vorhandene Methode zur Aufnahme der Ermüdungskurve nicht angewandt werden kann, so wurde ein Verfahren angewendet, das gestattet die augenblickliche Lautstärke eines Tones dadurch zu bestimmen, daß im gleichen Ohr die Schallstärke um einen solchen Betrag erhöht wird, daß die Lautstärke des Tones verdoppelt erscheint. Man kann daher die Ermüdung jedes Ohres unabhängig vom anderen Ohr ermitteln. In Fig. 10 stellt schematisch *a*

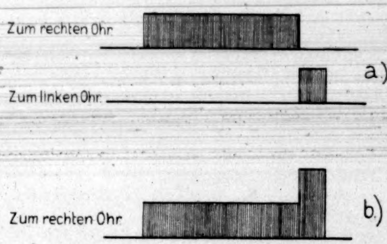

Fig. 10. Messung der Ermüdung mittels Lautstärkevergleich und Lautstärkeverdopplung.

den zeitlichen Ablauf der Tongebung für die vorhergehende Methode dar, während *b* die neue Methode angibt. Nach einer gewissen Übung gelingt es ebenso sicher das Eintreten einer Lautstärkeverdopplung festzustellen, wie die einer Lautstärkegleichheit. Besonders wenn man nach dem Eingrenzverfahren mißt, d. h. die Lautstärke solange ändert, bis man deutlich wahrnimmt, daß sie größer oder kleiner ist, und aus beiden Werten den Mittelwert nimmt. In wichtigen Fällen wurde dabei die Einstellung der Schallstärke von einer zweiten Person ausgeführt, so daß der Beobachter durch Kenntnis des zu messenden Betrages nicht beeinflußt wird. Für die Ermüdung wurden nach den beiden Verfahren die gleichen Werte erhalten.

Die verwendete Schaltung ist in Fig. 11 dargestellt. Der Generator ist gleichzeitig mit drei Eichleitungen hintereinander geschaltet. Die Eichleitung b_1 führt über einen Unterbrecher zu einem Fernhörer, der dazu dient, das eine Ohr zu ermüden. Nachdem dies innerhalb zwei Minuten zur genüge erfolgt ist, wird der Ton durch den Unterbrecher U_1 unterbrochen, worauf sofort U_2 den Ton im anderen Fernhörer einschaltet. Dieser Fernhörer befindet sich in einer für diese Frequenz ausgeglichenen Wheatstoneschen Brücke, derart, daß die von den beiden Eichleitungen b_2 und b_3 kommenden Wechselströme sich unabhängig voneinander überlagern. Wird daher auch der Unterbrecher U_3 kurz geschaltet, so wird die

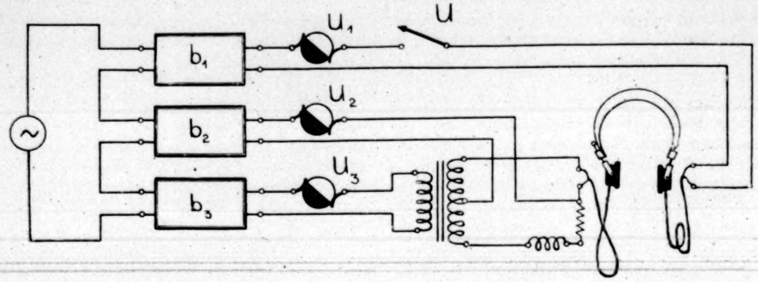

Fig. 11. Schaltung zur Aufnahme der Ermüdung mittels Lautstärkeverdopplung.

Lautstärke im Fernhörer um einen Betrag erhöht, der aus den Dämpfungswerten der beiden Eichleitungen leicht ermittelt werden kann. Die beiden sich überlagernden Telephonströme sind nämlich gleich groß und phasenrichtig, wenn beim Umpolen der Zuführungen einer Eichleitung im Fernhörer Schweigen eintritt. Durch Ändern von b_3 und etwa einem zu b_3 auf der Generatorseite parallel geschaltetem Kondensator, der den Phasenfehler des Transformators ausgleicht, läßt sich dies stets erreichen. Stellt man hierauf die ursprüngliche Schaltung wieder her, so gibt nun die Änderung von b_3, die notwendig ist um eine Lautstärkeverdopplung zu bewirken, die Ermüdung an, indem der überlagerte Strom mit der Zeit immer mehr geschwächt werden muß.

In Fig. 12 sind die Meßergebnisse dargestellt. Die Sterne beziehen sich auf eine Vorermüdung

Fig. 12. Nachweis, daß die Ermüdungen in den beiden Ohren voneinander unabhängig sind.

des anderen Ohres mit einem zwei Minuten lang dauernden Ton fünffacher normaler Lautstärke, während die Kreise die Ermüdung ohne Vorermüdung angeben. Es zeigt sich, daß eine Übertragung der Ermüdung vom einen Ohr zum anderen nicht vorhanden ist und daher die Ermüdung eine periphere Eigenschaft darstellt.

Auch ließ sich zeigen, daß beim gleichzeitigen Ermüden beider Ohren, sich die Ermüdungskurve nicht ändert. Da die Ermüdungserscheinung ein, auf der Basilarmembran sich abspielender Vorgang ist, so wollen wir aus ihm, die für die Theorie des Hörens maßgebenden Folgerungen ziehen.

IV. Die Theorie des Hörens und die Ermüdungserscheinungen.

Erhöht man nach einer Ermüdung von zwei Minuten die Schallstärke eines Tones um das zweifache, so steigt die Lautstärke des Tones um mehr als das doppelte an, da gleichsam eine gewisse Superposition stattfindet, indem sich die neue noch nicht ermüdete Lautstärke der schon vorhandenen Lautstärke überlagert. In Fig. 13 sind diese Verhältnisse dargestellt. Die Ordinate gibt stets an, wie groß die Ermüdung des Tones ist, d. h. um wievielmal schwächer er erscheint, nachdem das Ohr der in der oberen Ecke der Figur gezeichneten Schallwirkung ausgesetzt war, als dann, wenn nur ein momentaner Schallreiz der gleichen Schallstärke erfolgte. Wie man sieht, vermag die Verdoppelung der Schallstärke nach zwei Minuten die Ermüdung von 0,34 auf 0,52 zu verbessern, so daß die scheinbare Lautstärke sich um das $2 \cdot \frac{0,52}{0,34} = 3,1$ fache erhöht.

Verkleinert man dagegen die Schallstärke, so erscheint für den darauf folgenden schwächeren Ton das Ohr ganz unverhältnismäßig stark ermüdet und erst nach einer gewissen Zeit stellt sich diejenige Ermüdung ein, die der Ton haben würde wenn er von Anfang an die gleiche Schallstärke gehabt hätte. Für eine zweifache Schallverminderung ist dies in Fig. 14 dargestellt, wo bei der Schallschwächung eine momentane Änderung der Ermüdung von 0,32 auf 0,07 stattfindet dem eine Lautstärkenänderung um das 9,1 fache entspricht.

Wie man sieht, wird bei jedem ermüdeten Ton die Änderung der Schallstärke der Größe nach überschätzt, eine Tatsache die bei akustischen Messungen berücksichtigt zu werden verdient und bei nächster Gelegenheit eingehender

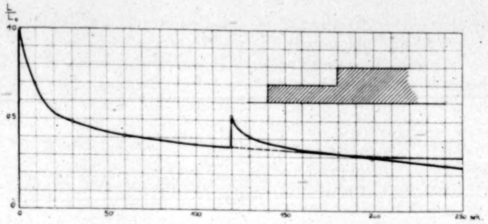

Fig. 13. Der zeitliche Ablauf der Ermüdung bei einer Schallstärkeverdopplung.

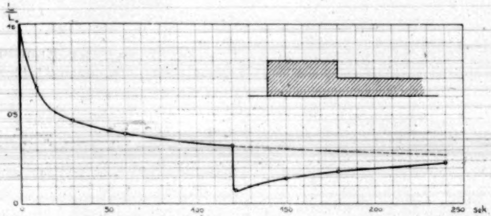

Fig. 14. Ablauf der Ermüdung bei einer Schallschwächung.

untersucht werden soll. Für unseren Zweck läßt sich nun daraus folgern, daß falls die ermüdeten Nervenstellen von einer neuen Reizwirkung getroffen werden, die größer ist als die ursprüngliche, sich die Ermüdung verkleinert, und zwar um so mehr je größer die neue Reizstärke gegenüber der früheren ist, bis schließlich gar keine Ermüdung mehr festzustellen ist, während die Nervenstellen, die von einer kleineren Erregung getroffen werden, eine erhöhte Ermüdung aufweisen. Es folgt daraus, wenn durch den vorhergehenden Ton ein Gebiet der Basilarmembran ermüdet ist und nun ein Ton anderer Frequenz die Membran erregt, daß dann für den neuen Ton die Verteilung der Reizstärke längs der Basilarmembran von der üblichen abweicht, da auf der ermüdeten Seite die Reizstärke kleiner ist als auf der anderen. Diese Abweichung von der üblichen Reizverteilung empfindet man als ein Geräusch, das den Grundton begleitet. Dieses Geräusch ist bei einer plötzlichen Frequenzänderung eines länger andauernden Tones, besonders bei tiefen Frequenzen sehr deutlich zu hören. Außerdem tritt durch die vorhergehende Ermüdung eine Schwächung der Lautstärke des zweiten Tones ein.

Da diese Schwächung von der gegenseitigen Schallstärke der beiden Töne abhängt, so wurde um für die Theorie des Hörens leichter übersehbare Verhältnisse zu erhalten, bei den Versuchen die Schallstärke für sämtliche Frequenzen gleich groß, und zwar 10 Dyn/cm² gewählt. Für diese Schallstärke ist nämlich, wie die Kurven gleicher Lautstärke zeigen[1]) auch die Lautstärke sämtlicher Frequenzen gleich, so daß bei einer beliebigen Frequenzänderung die maximale Größe der Reizstärke der Nerven erhalten bleibt und gleichzeitig auch die Schwingungsamplitude des Trommelfelles und der Schneckenflüssigkeit ihre Größe beibehält, was den Vergleich der Verhältnisse bei zwei verschiedenen Frequenzen wesentlich erleichtert.

Um nun die Lautstärkenschwächung festzustellen wurde das eine Ohr zwei Minuten lang der Ermüdung durch einen Ton 800 Hz. obiger Lautstärke ausgesetzt, worauf ein 0,5 Sekunden langer Tonimpuls beliebiger Frequenz und obiger Schallstärke folgte, dessen Lautstärke mit der eines zweiten Tonimpulses gleicher Frequenz im anderen Ohr verglichen wurde. Nach einer Pause von einigen Minuten wurde die Messung wiederholt jedoch ohne Vorermüdung, wobei unter Konstanthalten der Schallstärke des Tonimpulses im zweiten Ohr der erste Impuls solange geändert wurde, bis er dem zweiten gleich laut erschien. Das Vielfache, um das die Lautstärke des ersten Impulses gegenüber seinem ursprünglichen Wert geändert werden mußte, ist in Fig. 15 durch die Ordinate angegeben. Für 800 Hz. ergibt sich so die Ermüdung des ermüdenden Tones, für davon beiderseits abweichende Frequenzen wird jedoch die Ermüdung immer kleiner.

Es bestätigt sich somit nicht die Hypothese

1) B. A. Kingsburg, Phys. Rev. **29**, 588, 1927

von Ewald, nach der man eine sozusagen gleichmäßige Ermüdung sämtlicher Frequenzen erhalten würde. Auch für die Resonanztheorie, mit dem meist angenommenen logarithmischen Dämpfungsdekrement $\vartheta = 0{,}1$ ist das Frequenzband, in dem sich die beiden Frequenzen beeinflussen, viel zu breit. Auch trifft es nicht zu, daß die Töne höherer Frequenzen mehr ermüdet werden, als die tiefen, wie es nach der Theorie von P. Bonnier, E. ter Kuile und Max Meyer folgt.

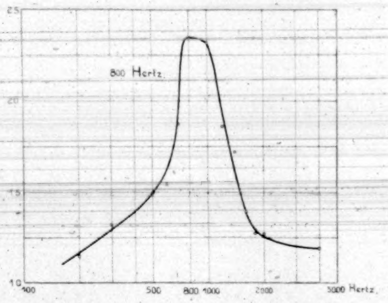

Fig. 15. Ermüdung eines Tones beliebiger Frequenz durch einen gleich starken Ton von 800 Hz.

Es wird somit die Ansicht, daß die Nervenenden der Basilarmembran nicht durch die Schwingungen der Membran erregt werden, sondern durch den gleichförmigen Druck des Flüssigkeitswirbels in der Schnecke[1]) eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich haben, da sein am Ohrenmodell beobachtetes Verhalten noch am besten der gemessenen Ermüdungskurve gerecht wird. Da nach der gegenwärtigen Ansicht die Reizung der Drucknerven derart erfolgt, daß eine Druckwirkung durch Osmose eine Konzentrationsänderung in den Zellen bewirkt, die ihrerseits elektrisch die Nerven reizt, so wäre es leicht zu verstehen, daß die raschen, bald positiven, bald negativen Druckschwankungen, wie sie einer Tonfrequenz entsprechen, wohl keine so große Konzentrationsänderung durch Osmose erzeugen können, wie der konstant wirkende Druck des Flüssigkeitswirbels.

Auch läßt sich mittels der Ermüdungserscheinungen zeigen, daß für die Tonhöhe eines Tones die Zuspitzung der Reizwirkung längs der Basilarmembran infolge des Kontrastgesetzes von Bedeutung ist und daß die Bestimmung der Tonhöhe, wie dies gelegentlich der Resonanztheorie angenommen wurde, derart, daß durch jede bestimmte Frequenz eine bestimmte Faser in Resonanz gerät, deren zugeordneter Nerv nur einen und denselben Ton vermittelt, nicht stichhaltig ist, da durch Ermüdung die Tonhöhe eines Tones einwandfrei geändert werden kann.

Betrachtet man nämlich in Fig. 16 die stark

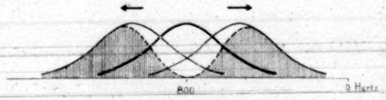

Fig. 16. Einfluß der Ermüdung eines Tones von 800 Hz. auf die Lage der maximalen Erregung bei anderen Frequenzen.

ausgezogene Kurve, die schematisch die Stärke der Erregung längs der Basilarmembran für einen Ton von 800 Hz. darstellt, so wird durch die Ermüdung bei einem darauffolgenden Ton anderer Frequenz jeweils die der Ermüdungsstelle zugekehrte Seite des Erregungsgebietes geschwächt, so daß die maximale Erregungsstelle für eine tiefere Frequenz nach den tieferen Frequenzen zu verschoben erscheint, während die höheren Frequenzen noch erhöht werden. Es wird daher die Ermüdung zur Folge haben, daß sämtliche Töne mit einer höheren Frequenz als der ermüdende Ton erhöht werden, während die mit einer tieferen Frequenz erniedrigt werden. Man könnte auch noch annehmen, daß durch die Ermüdung die Elastizität der Basilarmembran abnimmt.

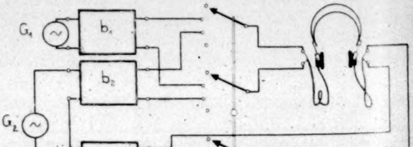

Fig. 17. Schaltung zur Messung der Frequenzänderung bei Ermüdung.

In diesem Falle jedoch müßte sich die Frequenz sämtlicher Töne erhöhen, was nicht beobachtet werden konnte.

Um diese Erscheinung zu messen, dient die Schaltung in Fig. 17. Schaltet man den vierarmigen Umschalter aus seiner obersten Ruhe-

1) G. v. Békésy, Physik. Zeitschr. **29**, 793, 1928. Es sei bei dieser Gelegenheit gestattet folgende Fehler der Arbeit zu berichtigen. In Fig. 4 soll es statt 360 und 330 Hertz heißen 240 bzw. 270 Hertz. Die Fig. 19 ist auf den Kopf zu stellen, dann ist in der oberen Flüssigkeitskammer der Wirbel besser sichtbar. Die Figuren 23 und 28 sind zu vertauschen.

lage abwärts, so ertönt zunächst der linke Fernhörer, der über die Eichleitung b_1 an den Generator G_1 geschaltet ist. Dies ist der Ermüdungston von 800 Hz. und normaler Lautstärke. Nach zwei Minuten wird bei dem nächsten tieferen Kontakt des Umschalters der Fernhörer an die Stromquelle G_2 geschaltet, deren Lautstärke mit der Eichleitung b_2 so eingestellt wird, daß der Ton etwa gleichlaut ist, wie der erste Ton am Ende der Ermüdung. In der letzten Stellung endlich ertönt für einen Augenblick der Generator G_2 im anderen unermüdeten Ohr, wobei dann festzustellen ist wann die Tonhöhe als gleich empfunden wird. Die Frequenz des Tones im unermüdeten Ohr kann nämlich durch Ändern des variablen Kondensators, der zum Schwingungskreis des elektromagnetischen Röhrengenerators führt, beliebig gegenüber der Frequenz im ermüdeten Ohr geändert werden.

Wie groß die Frequenzabweichung zwischen den beiden Ohren ist, nachdem das eine von ihnen durch einen Ton von 800 Hz. ermüdet worden ist, zeigt die Fig. 18 für verschiedene Frequenzen. Es zeigen sich allerdings große persönliche Verschiedenheiten, indem für einzelne Personen die maximale Frequenzabweichung nicht bei 1200

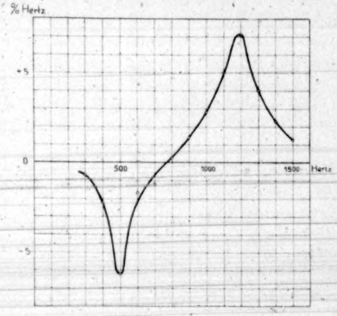

Fig. 18. Tonhöhenänderung für verschiedene Frequenzen bei der Ermüdung des Ohres durch einen Ton von 800 Hz.

und 500 Hz. erfolgt, sondern wie die folgende Tabelle z. B. zeigt bereits bei 1050 und 650 Hz.

Frequenz	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Frequenzänderung in Proz.	− 1,4	− 2,0	− 3.5	− 5.6	− 4,6	+ 0,1	+ 5.4	+ 9,1	+ 7,8	+ 3.5	+ 1,4

Sowohl aus der Figur wie aus der Tabelle ist ersichtlich, daß tatsächlich die Töne erniedrigt werden, deren Frequenz tiefer liegt als die des ermüdenden Tones, während die Töne höherer Frequenz sich erhöhen. Diese Tonhöheänderung infolge Ermüdung stellt eine Erscheinung dar, die von den Theorien von Ewald und Bonnier, ter Kuile und Meyer wohl kaum in einfacher Weise verständlich gemacht werden kann.

Zusammenfassung.

Nach dem kurzen Erwähnen der Ermüdungserscheinungen beim Drucksinn wurde gezeigt, daß auch die Lautstärke eines konstanten Schalles infolge Ermüdung mit der Zeit beträchtlich abnehmen kann. Der persönliche Einfluß, die Frequenz- und Amplitudenabhängigkeit dieser Erscheinung wurden ermittelt. Auch Geräusche wurden untersucht und die Bedeutung der Ermüdung für die Lautstärkemessungen erwähnt. Ferner wurde festgestellt, daß die durch den Trommelfellspanner bewirkte Lautstärkeänderung eines Tones klein ist, so daß die Ermüdungserscheinungen lediglich für die Reizverhältnisse auf der Basilarmembran maßgebend sind. Es konnten daher aus den verschiedenen Hörtheorien gut überprüfbare Folgerungen gezogen werden, die für die Annahme sprechen, daß die Reizung der Basilarmembran durch die Druckwirkung des in der Schneckenflüssigkeit rotierenden Wirbels erfolgt. Die ebenfalls folgende Tonhöhenänderung bei vorhergehender Ermüdung konnte auch bestätigt werden.

Schließlich wurde noch die Spannung des Trommelfelles durch Erhöhung des äußeren Luftdruckes untersucht und festgestellt, daß die durch den Tensor bewirkte Spannung wohl nicht ausreichen kann um die im Ohr entstehenden Kombinationstöne vollständig zu erklären, so daß anzunehmen ist, daß sie zum größeren Teil durch die Gleichrichtwirkung in der Schnecke entstehen.

(Eingegangen 18. Januar 1929.)

Die Heitlersche Theorie der konzentrierten Lösungen.

Von Leo Vieth.

I. Einleitung.

Die theoretische Erforschung der konzentrierten Lösungen hat trotz vieler Versuche, und obwohl ein reiches experimentelles Material vorliegt, noch keine Theorie gezeitigt, die imstande ist, die zahlreichen Erscheinungen auf diesem Gebiete wie Dampfdruck, Mischungswärme, kritische Punkte, spezifische Wärmen, Volumveränderung, Brechung, innere Reibung usw. einheitlich zu erklären und quantitativ genau wiederzugeben. Die Dolezaleksche Theorie[1]), die jede Abweichung von der Additivität der Komponenteneigenschaften für das Gemisch durch Verbindungsbildung und Dissoziation erklärt, führt in ihren Folgerungen zu Widersprüchen mit der Erfahrung, wie G. C. Schmidt[2]) gezeigt hat. Die van der Waalssche Theorie[3]), die das Gemisch als eine einheitliche Flüssigkeit betrachtet, auf welche die van der Waalssche Zustandsgleichung wie auf einfache Flüssigkeiten angewendet wird, leidet an zu großer Kompliziertheit. Denn die charakteristischen Konstanten dieses einheitlich gedachten Gemisches lassen sich aus denen der Komponenten nur durch Einführung neuer, dem Gemische eigener Konstanten berechnen, so daß auf diese Weise sechs Konstanten in quadratischer Form in die Gleichung eingehen. Daher kann van der Waals aus dieser Gleichung mit Hilfe geometrischer Darstellung nur qualitativ die einzelnen Erscheinungen und Fälle, wie sie das Experiment bietet, ableiten. Dazu kommt, daß die Zustandsgleichung schon für einfache Flüssigkeiten nicht mehr genau gilt und dasselbe sicher auch bei Gemischen der Fall sein wird.

Die Schwierigkeiten, die sich dem Ansatze zu einer geeigneten Theorie der konzentrierten Lösungen entgegenstellen, sind in denselben Gründen zu suchen, wie sie für einfache Flüssigkeiten gelten. Es fehlt an der richtigen Vorstellung über die molekulare Struktur. Während beim festen kristallinischen Körper die Annahme, daß die Moleküle in starrer Wechselwirkung zueinander stehen und an eine Gleichgewichtslage gebunden sind, um die sie quasielastische Schwingungen ausführen, die besten Erfolge zeigt und ebenso beim Gas die Annahme, daß die Einzelmoleküle ohne merkliche Einwirkung von anderen Molekülen lediglich in ihrem Zustand der Translation, Rotation und Oszillation zu betrachten sind, zu einer guten Wiedergabe der Erfahrungsgesetze führt, ist eine passende Voraussetzung für Flüssigkeiten ungleich schwieriger. Denn wohl ist eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen vorhanden, aber die Starrheit des Molekülverbandes ist aufgehoben, die Schwingungen sind nicht mehr klein und werden nicht um eine Gleichgewichtslage ausgeführt — das Charakteristikum des festen Körpers —, das Einzelmolekül kann seine Mittellage ändern und Zusammenstöße mit anderen Molekülen erleiden. Die Flüssigkeit stellt somit eine Zwischenstufe zwischen dem festen und gasförmigen Zustand dar. Einen Versuch, der molekularen Struktur dieses Mittelfalles nahe zu kommen und das Wesentliche herauszuarbeiten, machte W. Jäger[1]) mit der Konstruktion der idealen Flüssigkeit, von der dann auf wirkliche Flüssigkeiten geschlossen werden sollte, wie man in der kinetischen Gastheorie von idealen Gasen auf wirkliche schließt.

Aus molekulartheoretischen Betrachtungen heraus hat W. Heitler[2]) in jüngster Zeit für Gemische eine Theorie entwickelt, die sich durch Einfachheit und Durchsichtigkeit in ihren inneren Zusammenhängen auszeichnet. Es soll in der folgenden Arbeit, welche den wesentlichen Inhalt meiner der philosoph. und naturw. Fakultät Münster eingereichten Dissertation enthält, unternommen werden, diese neue Theorie einer Kritik zu unterziehen, die theoretische Berechtigung der in den Ansätzen gemachten Voraussetzungen mit ihren Vereinfachungen zu untersuchen und die abgeleiteten Formeln auf ihre Richtigkeit bzw. Annäherung an die Erfahrung durch Vergleich der aus den Formeln berechneten theoretischen Werte mit den experimentell gemessenen zu prüfen.

2. Darstellung der Heitlerschen Theorie und Kritik der Ansätze.

Heitler betrachtet das Flüssigkeitsgemisch in ähnlicher Weise wie van der Waals als ein „neues physikalisches Individuum“, das durch Einwirkung der reinen Komponenten aufeinander entsteht. Ein Gemisch gilt so lange als normal, als es sich aus zwei „neutralen chemisch nicht reagierenden Flüssigkeiten“ zusammensetzt, im Gegensatz zu Dolezalek, der schon jedes Abweichen von der Additivität der Eigenschaften als anormal bezeichnet. Anormalität tritt bei Heitler erst ein, wenn beim Mischen „die chemische Beschaffenheit einer Komponente verändert wird“, etwa durch Hydratation oder ähnliches.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 727, 1908; **71**, 191, 1910; **83**, 40, 1913.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 221, 1926.
3) J. D. van der Waals, Kontinuität, übers. F. Roth. Leipzig 1881. Geometrische Darstellung: Tammann, Handb. d. Phys. **10**.

1) Handb. d. Phys. **9**, 450.
2) Ann. d. Phys. **80**, 629, 1926.

Der Gang der Ableitung der Theorie ist kurz der, daß Heitler die Plancksche Funktion $\Phi = S - \frac{U + pV}{T}$ für alle Phasen, die beiden flüssigen und die dampfförmige, bestimmt und dann die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung anwendet, die besagt, daß die Ableitungen von Φ nach den Molekülzahlen für alle Phasen gleich sein müssen. Dadurch erhält er vier Gleichungen, aus denen er seine Formeln entwickeln kann.

Das Wesentliche dieser Theorie liegt in den Ansätzen für die einzelnen Phasen, namentlich für U und S der flüssigen, und in der ihnen zugrundeliegenden molekulartheoretischen Betrachtung.

Es sollen nun zunächst die Voraussetzungen untersucht und mit der Erfahrung verglichen werden.

Für den Dampf werden die idealen Gasgesetze vorausgesetzt, so daß Φ der Dampfphase ohne weiteres angegeben werden kann, da für Gasmischungen alle Größen bekannt sind. Diese Voraussetzung ist aber eine große Vereinfachung, die Ungenauigkeit in die Gleichungen hereintragen wird, da es sich um gesättigte Dämpfe handelt, die nicht weit von ihrem Kondensationspunkte entfernt sind. Von Interesse ist der Ansatz für die flüssige Phase. Handelt es sich um teilweise mischbare Flüssigkeiten, so wird jede der beiden flüssigen Phasen im allgemeinen beide Komponenten enthalten; die beiden Phasen unterscheiden sich also nur durch die Konzentration und können deshalb einen gemeinsamen Ansatz erhalten, mit sinngemäßer Veränderung der Molekülzahlen. In Ermangelung einer kinetischen Theorie — auch Jäger macht keinen Ansatz für U — benutzt Heitler die des festen Körpers und setzt:

$$U = U_0 + 3\,NkT.$$

(N ist die Anzahl der Moleküle in der Mischung.)

U_0 berechnet sich folgendermaßen: Die Moleküle des Stoffes a und des Stoffes b mögen die wahrscheinlichste Verteilung in dem Gemisch besitzen und in Form eines kubischen Gitters angeordnet sein. Ferner sollen nur die Kräfte unmittelbar benachbarter Moleküle berücksichtigt werden. Dann gibt es drei Kombinationen von Energiebindungen zwischen den Molekülen, nämlich u_{aa}, u_{bb}, u_{ab}, je nachdem zwei Moleküle des Stoffes a, bzw. des Stoffes b oder ein Molekül a und ein Molekül b nebeneinanderliegen. Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung ergibt sich die Anzahl der einzelnen Bindungen, die von dem Mischungsverhältnis abhängt. U_0 stellt sich dann dar, wenn die molekulare Konzentration mit x bezeichnet wird:

$$U_0 = 3N\left(u_{aa}x^2 + u_{bb}(1-x)^2 + 2\,u_{ab}x(1-x)\right).$$

Wird nun ein Mol des Stoffes a in einer unendlichen Menge von b beim absoluten Nullpunkt gelöst, dann werden Nb-Moleküle (N ist jetzt die Anzahl der Moleküle in einem Mol) aus ihrem Molekülverband entfernt, und an ihre Stelle treten N a-Moleküle. Es werden also $3\,N$ Bindungen a-a und $3\,N$ Bindungen b-b frei, dafür $6\,N$ Bindungen a-b gebunden. Die Differenz der Bindungsenergien ergibt die Mischungswärme $\lambda_{ab} = -3N(u_{aa} + u_{bb} - 2\,u_{ab})$.

Da ferner $-3Nu_{aa} = \lambda_a$ die Verdampfungswärme darstellt, läßt sich U_0 auch schreiben: $U_0 = \lambda_{ab}x(1-x) - \lambda_a x - \lambda_b(1-x)$.

U_0 ist somit dargestellt durch die Mischungswärme und die Verdampfungswärmen. Vorausgesetzt ist dabei, daß $\lambda_{ab} = \lambda_{ba}$, daß also die gleiche Mischungswärme entsteht, wenn ein Mol a in sehr vielem b oder ein Mol b in sehr vielem a gelöst wird. Diese Annahme ist meistens nicht richtig, wie Tabelle I, aus Messungen von Timofejew[1]) zusammengestellt, beweist.

Tabelle I.

1 Mol	Benzol in ∞ Anilin	— 600	cal
,,	Anilin in ∞ Benzol	— 1160	,,
1 Mol	Chloroform in ∞ Äthylacetat	+ 1340	,,
,,	Äthylacetat in ∞ Chloroform	+ 2170	,,
1 Mol	Tetrachlork. in ∞ Heptan	— 170	,,
,,	Heptan in ∞ Tetrachlork.	— 240	,,
1 Mol	Benzol in ∞ Chloroform	+ 430	,,
,,	Chloroform in ∞ Benzol	+ 240	,,
1 Mol	Tetrachlork. in ∞ Anilin	— 1080	,,
,,	Anilin in ∞ Tetrachlork.	— 2100	,,
1 Mol	Tetrachlork. in ∞ Pyridin	+ 300	,,
,,	Pyridin in ∞ Tetrachlork.	— 300	,,
1 Mol	Benzol in ∞ Heptan	— 690	,,
,,	Heptan in ∞ Benzol	— 1050	,,
1 Mol	Propylalkohol in ∞ Heptan	— 2200	,,
,,	Heptan in ∞ Propylalkohol	— 390	,,
1 Mol	Äthylalkohol in ∞ Chloroform	— 2300	,,
,,	Chloroform in ∞ Äthylalkohol	+ 1400	,,

Die Werte liegen teilweise sehr weit auseinander und haben sogar in einzelnen Fällen verschiedenes Vorzeichen. Die Gemische mit Alkoholen bilden dabei noch eine Sonderklasse.

Auch theoretisch ist die Verschiedenheit von λ_{ab} und λ_{ba} einleuchtend. Hat nämlich Stoff a eine andere Gitterkonstante als b, so müssen die sechs Bindungen u_{ab}, die ein a-Molekül in einem b-Gitter zu den sechs umliegenden b-Molekülen hat, einen anderen Energiewert darstellen als sechs u_{ba} für ein b-Molekül in einem a-Gitter.

Ferner ist der Ansatz für die spezifischen Wärmen nicht richtig, wie überhaupt die potentielle Energie des festen Körpers für die Flüssigkeit nicht mehr zutreffen kann, aus Gründen, die

1) Landolt-Börnstein, Tabellen S. 1567.

schon in der Einleitung gesagt sind. Die Molwärmen der einfachen Flüssigkeiten weichen von dem Dulong-Petitschen Wert $3R = 5{,}96$ cal/g beträchtlich ab, wie aus der Tabelle II zu ersehen ist. Da nun die spezifischen Wärmen der Mischungen sich für jede Konzentration meistens ohne großen Fehler aus denen der Komponenten nach der Mischungsregel berechnen lassen, werden sie in gleichem Maße von $3R$ abweichen wie die der Komponenten.

Tabelle II.

Äthyläther	-30^0	37,9 cal/g	(Regnault)
	0^0	39,2 ,,	
	$+30^0$	40,5 ,,	
Benzol	$+20^0$	31,83 ,,	(Williams)
	40^0	32,87 ,,	
	60^0	35,61 ,,	
Chlorbenzol	$+20^0$	34,8 ,,	(Williams)
	40^0	35,5 ,,	
	60^0	36,7 ,,	
	80^0	38,3 ,,	
Chloroform	-30^0	27,4 ,,	(Regnault)
	0^0	27,7 ,,	
	$+60^0$	28,5 ,,	
Aceton	-80^0	27,9 ,,	(Parks u. Kelley)
	$+16^0$	29,8 ,,	(Williams)
	20^0	30,05 ,,	
	40^0	32,86 ,,	
Schwefelkohlenstoff	-30^0	17,5 ,,	(Regnault)
	0^0	17,9 ,,	
	$+30^0$	18,3 ,,	
Methylalkohol	0^0—5^0	18,3 ,,	(Bose)
	21^0—27^0	19,4 ,,	
	38^0—42^0	19,6 ,,	
Toluol	$+20^0$	36,09 ,,	(Williams)
	40^0	37,42 ,,	
	60^0	38,88 ,,	
Propylalkohol	0^0—5^0	32,0 ,,	(Bose)
	21^0—27^0	34,1 ,,	
	39^0—42^0	35,8 ,,	

Die Verhältnisse werden noch komplizierter dadurch, daß die Molwärmen der Flüssigkeiten sich mit der Temperatur ändern, wie ebenfalls die Tabelle II zeigt. Zum Teil sind die Änderungen gering, können aber öfter bei einem Temperaturunterschied von 40^0—60^0 mehr als 10 Proz. ausmachen. Der von Heitler angenommene Wert $3RT$ der temperaturabhängigen potentiellen Energie, müßte also durch das Integral: $\int C\,dT$ ersetzt werden, wo C von der Konzentration der Mischungskomponenten und der Temperatur abhängt.

Der Ansatz für die Entropie setzt sich aus zwei Teilen zusammen, nämlich dem, der von der Vertauschbarkeit der Moleküle, und dem, der von den spezifischen Wärmen herrührt. Der erste Teil ist sogleich bestimmbar. Für den zweiten benutzt Heitler den Debyeschen Ansatz für ein Kontinuum, bei dem noch die Größe $\frac{\varepsilon}{q}$ für das Gemisch aus den Komponenten zu berechnen ist. (ε ist mittlerer Molekülabstand, q Schallgeschwindigkeit.) Um die Rechnung durchführen zu können, werden auch hier einige Vereinfachungen gemacht. Insbesondere wird bei den longitudinalen Schwingungen in der Flüssigkeit vorausgesetzt, daß der Elastizitätskoeffizient zwischen einem Molekül a und Molekül b: $\alpha_{ab} = \sqrt{\alpha_a \cdot \alpha_b}$ ist, wo α_a den Elastizitätskoeffizienten zwischen zwei Molekülen a bedeutet. Es ist nicht offensichtlich, daß hier, wie Heitler meint, ein wesentlich anderes Problem vorliegt als bei U_0, wo entsprechend $u_{ab} = \sqrt{u_a \cdot u_b}$ gesetzt werden könnte. Leider läßt sich die Formel $\frac{\varepsilon}{q} = \left(\frac{\varepsilon_a}{q_a}\right)^x \cdot \left(\frac{\varepsilon_b}{q_b}\right)^{1-x}$ experimentell nicht nachprüfen, um etwas über die Richtigkeit dieses Entropieansatzes aussagen zu können.

Zusammengefaßt ergibt sich somit:

Ein Teil der von Heitler eingeführten Vereinfachungen steht mit den experimentellen Daten in Widerspruch.

3. Vergleich der Formeln mit dem Experiment.

Aus den thermodynamischen Gleichungen, welche das Phasengleichgewicht bestimmen, werden von Heitler zunächst für völlig mischbare Flüssigkeiten 2 Dampfdruckformeln gewonnen, die eine eingehende Prüfung gestatten. Sie lauten.

$$\text{a)}\quad p = p_a x e^{-(1-x)^2 \frac{\lambda}{RT}} + p_b (1-x)\, e^{-x^2 \frac{\lambda}{RT}} \quad [1]$$

[1] In einer vor kurzem erschienenen Arbeit (Zeitschr. f. phys. Chem. **137**, 421, 1928) erhält J. J. van Laar aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung unter Anwendung der Gleichgewichtsbedingung auf das thermodynamische Potential: $U + pV - TS$ eine Dampfdruckformel, die der Heitlerschen sehr ähnlich sieht. Sie lautet:

$$p = p_1 x e^{\frac{w_1}{RT} + \varphi_1} + p_2 (1-x)\, e^{\frac{w_2}{RT} + \varphi_2}.$$

(x ist hier wie bei Heitler gebraucht, van Laar schreibt $1-x$ statt x.) $w_1 = \frac{dw}{dn_1}$. w ist die absorbierte Mischungswärme, wenn x Mol der Komponente 1 mit $1-x$ Mol der Komponente 2 gemischt werden, nach Heitler $= -\lambda(1-x)x$. Setzt man in $w_1 = \frac{dw}{dn_1} = w - (1-x)\frac{dw}{d(1-x)}$ für $w: -\lambda x(1-x)$ ein, so erhält man $w_1 = -(1-x)^2 \lambda$, ebenso $w_2 = -x^2 \lambda$, also den gleichen Ausdruck wie bei Heitler. Die van Laarsche Formel unterscheidet sich somit nur durch das Zusatzglied $\varphi_1 = \log \frac{a}{v} - \log \frac{a_1}{v_1}$ und $\varphi_2 = \log \frac{a}{v} - \log \frac{a_2}{v_2}$, deren Verschwinden nur in Ausnahmefällen zutreffen wird.

b) $\frac{\pi_a}{\pi_b} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{p_a}{p_b} e^{-\frac{\lambda}{RT}(1-2x)}$.

p Dampfdruck der Mischung,
p_a Dampfdruck des Stoffes a,
π_a Partialdruck des Stoffes a,
λ molare Mischungswärme,
x molare Konzentration des Stoffes a.

Die Formeln zeichnen sich durch große Einfachheit aus und enthalten als einzige Konstante die Mischungswärme. Aus Gleichung a) folgt, daß p eine nach unten konvexe Kurve darstellen muß, wenn λ positiv ist, eine nach unten konkave Kurve, wenn λ negativ ist, eine gerade Linie, wenn $\lambda = 0$ ist. Diese Beziehung, die von der Formel gefordert wird, ist bereits früher von G. C. Schmidt[1]) auf Grund seiner Versuche aufgestellt worden. Das von Heitler eingeführte und als Mischungswärme bezeichnete λ stimmt also mit den experimentell gemessenen Mischungswärmen im Vorzeichen überein. Eine Ausnahme davon bilden die Alkohol-Wasser-Gemische, allerdings nicht ganz; wie weit jedoch, wird noch erörtert werden.

Im folgenden wird hauptsächlich Formel a) untersucht, weil einerseits viel mehr Gesamtdrucke als Partialdrucke von Gemischen vorliegen, weiter die Gesamtdrucke bei verschiedenen Temperaturen gemessen sind, die Partialdrucke meistens nicht, andererseits die Genauigkeit der Formel a) die von b) mitbedingt, da beide aus denselben Gleichungen gewonnen werden. Um nun Formel a) zu prüfen, wird am besten so verfahren, daß die Untersuchung in drei zu beantwortende Fragen zerlegt wird.

1. Ergibt sich λ, das aus den Dampfdrucken für $x = 1/2$ berechnet werden kann, bei verschiedenen Temperaturen als eine Konstante, wie es als Mischungswärme beim absoluten Nullpunkt sein muß?

2. Zeigt sich λ bei konstanter Temperatur für alle Konzentrationen x als eine Konstante, wie es die Theorie verlangt?

3. Fällt die Kurve von p, die man für alle Konzentrationen durch Einsetzen des für $x = 1/2$ berechneten λ in die Formel a) erhält, mit der experimentellen zusammen?

Zur Beantwortung sind die nachfolgenden Tabellen, die einen kurzen Auszug aus meinen Rechnungen darstellen, zusammengestellt.

ad 1. Tabelle III enthält die λ-Werte von 14 Gemischen, die bei verschiedenen Temperaturen aus den Dampfdrucken mittels der Heitlerschen Formel a) berechnet sind. (Die Literatur der Dampfdrucke ist am Schluß aufgeführt.)

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 253, 1926.

Es ist nämlich:

$$\lambda = -4RT \ln \frac{2p}{p_a + p_b}.$$

p ist der Dampfdruck der Mischung bei der Konzentration $x = 1/2$. Um zu entscheiden, ob Konstanz von λ vorliegt, ist zu bedenken, daß etwaige Beobachtungsfehler Ungenauigkeit bei der Berechnung von λ ergeben können. Eine gewisse Handhabe zur Beurteilung hat man an der Abweichung der λ-Werte voneinander, die man bei gleicher Temperatur und Konzentration aus den Dampfdrucken verschiedener Forscher findet. Wie groß die Abweichung werden kann, zeigen die Gemische 5 und 8. Für Gemisch 5 ist die Abweichung bei 30° 12 Proz., für 8 teilweise noch viel mehr. Im Durchschnitt wird sie natürlich nicht so groß sein, aber die mangelnde Reinheit der organischen Substanzen wird immer einen Fehler in die Messungen hereinbringen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes kann man die λ-Werte als konstant betrachten bei den Gemischen 3, 6, 7, 10, 14, mit steigender Temperatur fallend bei 1, 2, 4, 5, leicht ansteigend bei den Alkohol-Wasser-Gemischen 11, 12, 13. Gemisch 9 ergibt konstante, 8 nicht eindeutige λ aus den Drucken von G. C. Schmidt, 9 und 8 fallende λ aus den Drucken von Dolezalek und Schulze. Das Resultat des Vergleichs ist also, daß mit Ausnahme der Alkohol-Wasser-Gemische, die auch in anderen Eigenschaften abnorm sind, die λ-Werte zu gleichen Teilen konstant sind und mit steigernder Temperatur fallen. Der Grund, weshalb die einen fallen, die anderen konstant sind, ist nicht ersichtlich.

Zusammenfassend ergibt sich somit: Berechnet man λ bei verschiedenen Temperaturen aus den experimentell bestimmten Dampfdrucken, so erhält man keineswegs immer einen konstanten Wert, wie es die Theorie verlangt.

Tabelle III.

λ aus den Dampfdrucken berechnet.

1. Chloroform—Schwefelkohlenstoff		2. Benzol—Schwefelkohlenstoff	
t°	(Schmidt)	t°	(Schmidt)
0	— 408,8 cal	0	— 400,6 cal
10	— 378,5 „	10	— 309,1 „
20	— 323,3 „	20	— 238,4 „
30	— 311,0 „	30	— 276,4 „
40	— 286,2 „	40	— 185,2 „
60	— 212,2 „	60	— 191,4 „
80	— 210,0 „	80	— 161,3 „

3. Benzol—Methylalkohol

t^0	(Schmidt)
0	— 1113 cal
10	— 1258 „
20	— 1220 „
30	— 1157 „
40	— 1228 „
60	— 1309 „
80	— 1340 „
100	— 1236 „

4. Benzol—Propylalkohol

t^0	(Schmidt)
0	— 1220 cal
10	— 1204 „
20	— 1195 „
30	— 1212 „
40	— 1195 „
50	— 1148 „
60	— 1066 „
70	— 1063 „

5. Aceton—Chloroform

t^0	(Schmidt)	(Schulze)
0	+ 439,4 cal	
10	+ 626,5 „	
20	+ 569,4 „	
30	+ 598,4 „	+ 527,8 cal
50	+ 529,7 „	
70		+ 390,6 „
90		+ 321,7 „

6. Benzol—Äthylacetat

t^0	(Schmidt)
0	— 118,8 cal
10	— 748,5 „
20	— 822,7 „
30	— 790,3 „
40	— 873,1 „
50	— 776,9 „
60	— 713,2 „

7. Aceton—Schwefelkohlenstoff

t^0	(Schmidt)
0	— 1025 cal
10	— 1088 „
20	— 1082 „
30	— 1063 „
35	— 1035 „

8. Benzol—Tetrachlorkohlenstoff

t^0	(Schmidt)	(Schulze)
10	— 95,7 cal	— 118,7 cal
20	— 63,6 „	— 120,4 „
30	— 5,4 „	— 104,8 „
40	— 24,7 „	— 55,7 „
50	— 39,1 „	
70	— 60,1 „	
85		— 22,1 „

9. Äther—Chloroform

t^0	(Schmidt, Dolezal.)	
0	+ 282,3 cal	
10	+ 282,0 „	
20	+ 285,8 „	
30	+ 314,4 „	
60		+ 534,3 cal
80		+ 440,1 „
100		+ 385,6 „

10. Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff

t^0	(Burwinkel)
0	— 1212 cal
10	— 1225 „
20	— 1208 „
30	— 1215 „
40	— 1285 „

11. Propylalkohol—Wasser

t^0	(Wrewsky)
30,4	— 1054 cal
49,2	— 1091 „
66,0	— 1124 „
79,8	— 1131 „

12. Äthylalkohol—Wasser

t^0	(Wrewsky)
39,8	— 706 cal
54,8	— 719 „
74,5	— 756 „

13. Methylalkohol—Wasser

t^0	(Wrewsky)
40	— 282,3 cal
50	— 308,6 „
60	— 353,5 „

14. Tetrachlorkohlenstoff-Äthylalkohol

t^0	(Schreinemakers)
35	— 1179 cal
50	— 1203 „
60	— 1231 „
66	— 1211 „

ad 2. Aus der Theorie folgt, daß λ für alle Konzentrationen eine Konstante ist. Um dies zu prüfen, habe ich, da die Formel b) gestattet, aus den Partialdrucken für jede Konzentration x außer $x = 0,5$ λ zu bestimmen, mit Hilfe dieser Formel Tabelle IV berechnet. Die eingeklammerten Werte der 4 Gemische sind nach Formel a) gefunden.

Tabelle IV.

λ aus den Partialdrucken.

1. Chloroform—Aceton

x	$t = 35,17^0$
0,1	+ 433,1 cal
0,2	+ 501,1 „
0,3	+ 533,6 „
0,4	+ 665,0 „
0,5	(+ 560,8) „
0,6	+ 403,3 „
0,7	+ 548,5 „
0,8	+ 576,6 „
0,9	+ 631,3 „

2. Schwefelkohlenstoff—Methylal

x	$t = 35,17^0$
0,1	— 581,0 cal
0,2	— 581,4 „
0,3	— 653,1 „
0,4	— 818,0 „
0,5	(— 589,6) „
0,6	— 282,6 „
0,7	— 434,0 „
0,8	— 532,5 „
0,9	— 605,2 „

3. Äthyljodid—Äthylacetat

x	$t = 49,99^0$
0,1	— 237,3 cal
0,2	— 259,9 „
0,3	— 237,3 „
0,4	— 261,7 „
0,5	(— 283,3) „
0,6	— 263,3 „
0,7	— 303,3 „
0,8	— 287,3 „
0,9	— 277,5 „

4. Schwefelkohlenstoff—Aceton

x	$t = 35,17^0$
0,1	— 874,8 cal
0,2	— 943,3 „
0,3	— 1012 „
0,4	— 1237 „
0,5	(— 1012) „
0,6	— 552,1 „
0,7	— 774,0 „
0,8	— 907,2 „
0,9	— 1050 „

Einen Schluß, ob die so berechneten λ konstant oder nicht konstant sind, möchte ich aber hieraus nicht ziehen, da die λ-Werte stark um einen Mittelwert schwanken und die Kurve, welche eine Beziehung zwischen den λ und der Konzentration darstellt, einen ganz unregelmäßigen Verlauf zeigt. Es rührt dies sicher zum großen Teil daher, daß die Partialdrucke nicht genau gemessen sind.

Zur Prüfung von λ wurde deshalb ein anderer

Weg beschritten. Von den Gemischen, aus deren Dampfdrucken ich λ berechnet habe, sind auch die experimentellen Mischungswärmen für je 10 Gewichtsprozent, auf 1 g Mischung bezogen, gemessen worden. Diese werden wie folgt umgerechnet.

$$a \text{ g Stoff } A + (1 - a) \text{ g Stoff } B \text{ ergeben } w \text{ cal}$$

$$\frac{a}{A} \text{ Mol } \;,,\; + \frac{1-a}{B} \text{ Mol } \;,,\; ,, \; w \text{ cal}$$

$$\frac{\frac{a}{A}}{\frac{a}{A} + \frac{1-a}{B}} \text{ Mol } \;,,\; + \frac{\frac{1-a}{B}}{\frac{a}{A} + \frac{1-a}{B}} \text{ Mol } \;,,\; ,, \; \frac{w}{\frac{a}{A} + \frac{1-a}{B}} \text{ cal},$$

abgekürzt: x Mol $A + (1 - x)$ Mol B ergeben $\dfrac{w}{\frac{a}{A} + \frac{1-a}{B}}$ cal.

Nun ist aber nach der Heitlerschen Theorie $\lambda(1-x)x$ die Mischungswärme von x Mol A mit $(1-x)$ Mol B, also $\lambda(1-x)x = \dfrac{w}{\frac{a}{A} + \frac{1-a}{B}}$. Hieraus ist λ zu berechnen. Um nun das aus den Dampfdrucken berechnete λ von dem λ zu unterscheiden, in das die gemessenen Mischungswärmen umgerechnet sind, soll letzteres mit λ' bezeichnet werden. $\lambda' = w \cdot \dfrac{aB + (1-a)A}{a(1-a)}$ cal.

Nach dieser Formel sind in der nachfolgenden Tabelle V die λ' von 10 Gemischen für je 10 Gewichtsprozent berechnet. w ist außer bei den Alkoholen bei Zimmertemperatur gemessen. Tabelle V zeigt, daß die λ' zwischen zwei Grenzwerten verlaufen, als die man die experimentellen Werte von Timofejew ansehen kann. λ' ist also mit der Konzentration veränderlich. Die wachsende Konzentration gibt in der Tabelle der zu zweitgenannte Stoff einer Mischung an.

Tabelle V.

Die in λ' umgerechneten Mischungswärmen.

a	1. $CHCl_3$ — CS_2	a	2. C_6H_6 — CS_2	a	3. C_6H_6 — CH_3OH	a	4. C_6H_6 — C_3H_7OH	a	5. C_2H_6CO — $CHCl_3$
0,1	— 545,4	0,1	— 525,8	0,1	— 907,7	0,1	— 1690,8	0,1	+ 1434,6
0,2	— 561,7	0,2	— 554,8	0,2	— 587,6	0,2	— 1201,6	0,2	+ 1573,3
0,3	— 572,9	0,3	— 591,8	0,3	— 530,4	0,3	— 1010,0	0,3	+ 1644,7
0,4	— 595,7	0,4	— 589,6	0,4	— 477,1	0,4	— 885,5	0,4	+ 1829,9
0,5	— 621,8	0,5	— 585,9	0,5	— 435,9	0,5	— 809,3	0,5	+ 1973,0
0,6	— 638,1	0,6	— 602,2	0,6	— 395,1	0,6	— 782,4	0,6	+ 2099,1
0,7	— 638,5	0,7	— 601,4	0,7	— 364,1	0,7	— 685,0	0,7	+ 2180,7
0,8	— 643,7	0,8	— 597,1	0,8	— 344,2	0,8	— 614,2	0,8	+ 2263,4
0,9	— 677,6	0,9	— 605,6	0,9	— 334,6	0,9	— 559,2	0,9	+ 2310,7

a	6. C_6H_6 $CH_3COOC_2H_5$	a	7. C_2H_6CO — CS_2	a	9. $C_4H_{10}O$ — $CHCl_3$	a	11. C_3H_7OH — H_2O	a	12. C_2H_5OH — H_2O
0,1	— 203,2	0,1	— 1139,8	0,1	+ 2284,4	0,1	— 474,1	0,1	+ 37,0
0,2	— 168,4	0,2	— 1278,2	0,2	+ 2289,4	0,2	— 414,6	0,2	+ 94,5
0,3	— 141,8	0,3	— 1323,4	0,3	+ 2251,6	0,3	— 315,1	0,3	+ 178,7
0,4	— 127,8	0,4	— 1366,6	0,4	+ 2367,0	0,4	— 229,3	0,4	+ 293,3
0,5	— 120,3	0,5	— 1341,9	0,5	+ 2453,2	0,5	— 134,3	0,5	+ 454,9
0,6	— 118,0	0,6	— 1352,0	0,6	+ 2385,8	0,6	— 0,0	0,6	+ 680,8
0,7	— 122,4	0,7	— 1272,6	0,7	+ 2371,4	0,7	+ 187,5	0,7	+ 955,4
0,8	— 132,6	0,8	— 1487,8	0,8	+ 2338,4	0,8	+ 516,5	0,8	+ 1284,0
0,9	— 143,2	0,9	— 1716,0	0,9	+ 2131,3	0,9	+ 962,0	0,9	+ 1619,4

Nun sind in Tabelle VII die Dampfdrucke verschiedener Gemische berechnet worden, indem das aus den experimentellen Dampfdrucken mit Hilfe der Formel a) für $x = 0,5$ berechnete λ (siehe Tabelle III) in die Formel eingesetzt ist und so der Dampfdruck p für die anderen Konzentrationen errechnet wurde. Diese berechneten Kurven haben drei Punkte mit den gemessenen

gemeinsam, nämlich für $x = 0$, $x = 0{,}5$, $x = 1$. Vergleicht man nun den Verlauf von λ' eines Gemisches mit seinen gemessenen und berechneten Dampfdruckkurven (die Bezifferung der Gemische ist in Tabelle III, V, VI, VII, die gleiche), so läßt sich folgender Zusammenhang feststellen: Fällt die Kurve der in einem Diagramm aufgetragenen λ' mit wachsender Konzentration, so verläuft die gemessene Dampfdruckkurve erst oberhalb, dann unterhalb der berechneten.

Diese Regel gilt für negative λ', für positive ist sie umgekehrt. Für beide Vorzeichen bedeutet das aber, daß das λ der berechneten Kurve im ersten Teil der Kurve bis zu $x = 0{,}5$ größer, im zweiten Teil kleiner sein muß als das λ für $x = 0{,}5$, wenn die berechnete Kurve mit der gemessenen zusammenfallen soll, und daß dieser geforderte Verlauf des λ vom größeren zum kleineren Wert genau der Veränderlichkeit des experimentellen λ' entspricht. Die Regelmäßigkeit dieser Tatsache und der Umstand, daß die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Dampfdrucken groß oder klein sind, je nachdem ob das λ' zwischen weit oder wenig auseinanderliegenden Grenzwerten verläuft, berechtigen zu dem Schluß, daß λ in den Dampfdrucken eine ähnliche Veränderlichkeit zeigt wie λ' und also nicht für alle Konzentrationen konstant ist. Eine Ausnahme von der Regel machen die Alkohol-Wasser-Gemische, deren abnormes Verhalten sich auch hier zeigt.

Wenn λ auch gleiches Vorzeichen aufweist und für verschiedene Konzentrationen einen ähnlichen Verlauf nimmt wie λ', so weichen beide doch im Zahlenwert beträchtlich voneinander ab, wie Tabelle VI zeigt. In dieser sind die λ-Werte der Dampfdrucke bei 20° für $x = 0{,}5$ verglichen mit den λ'-Werten für $x = 0{,}5$, die aus der λ'-Kurve interpoliert sind. Dieser große Unterschied zwischen beiden läßt es nicht zu, daß die λ-Werte in der Dampfdruckformel durch die λ'-Werte ersetzt werden können.

Zusammenfassend ergibt sich: Die Voraussetzung der Theorie, daß λ für alle Konzentrationen konstant ist, ist im allgemeinen nicht richtig. λ zeigt in den Dampfdrucken einen ähnlichen Verlauf wie die gemessenen und umgerechneten Mischungswärmen, stimmt aber mit ihnen mit Ausnahme des Vorzeichens nicht überein.

ad 3. Die aus den Dampfdrucken für $x = {}^1/_2$ errechneten λ-Werte sind wie schon gesagt in die Formel a) eingesetzt und die Drucke der anderen Konzentrationen berechnet. In Tabelle VII ist ein kurzer Auszug meiner Rechnungen niedergelegt. Die experimentellen Daten sind neben den berechneten aufgeführt und die Differenz in Prozenten, bezogen auf die experimentellen Werte,

Tabelle VI.

Vergleich von λ und λ'.

Gemisch	λ	λ'
1. Chloroform-Schwefelkohlenstoff	— 323,3	— 590,4
2. Benzol-Schwefelkohlenstoff	— 238,4	— 583,0
3. Benzol-Methylalkohol	— 1220	— 531,3
4. Benzol-Propylalkohol	— 1195	— 852,8
5. Aceton-Chloroform	+ 569,4	+ 2137
6. Benzol-Äthylacetat	— 822,7	— 119,3
7. Aceton-Schwefelkohlenstoff	— 1082	— 1335
8. Äther-Chloroform	+ 285,6	+ 2380,0

angegeben. Aus den Prozenten ist dann für jede Temperatur ein Mittelwert gebildet, in welchem die Konzentration $x = {}^1/_2$, die ja nach Rechnung immer gleiche Werte haben muß, nicht mitgezählt ist. Am Schluß der Tabelle ist ein Vergleich der Dampfdrucke von A. Schulze und G. C. Schmidt geführt, der eine ungefähre Abschätzung der Beobachtungsfehler erlaubt. Danach könnte man eine Abweichung der berechneten Werte von den gemessenen mit 2,5 Proz. durchaus noch den Beobachtungsfehlern zuschreiben. Es ist einleuchtend, daß eine theoretische Kurve, die drei Punkte mit der experimentellen gemeinsam hat, von vorn herein eine gewisse Übereinstimmung mit ihr besitzen muß. Wenn daher die berechneten Werte von verhältnismäßig guter Annäherung sind, so ist diese zum Teil in jenem Grunde zu suchen. Selbst wenn den Abweichungen die oben angeführten 2,5 Proz. als Grenze der möglichen experimentellen Fehler zugrundegelegt werden, so zeigt die Tabelle deutlich, daß etwa bei der Hälfte der Gemische die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten weit größer sind.

Zusammenfassend ergibt sich somit: Berechnet man λ für $x = 0{,}5$ aus den experimentell gefundenen Dampfdrucken und setzt diesen Wert für alle Konzentrationen ein, so zeigen die so berechneten Dampfdrucke bei gewissen Mischungen Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten, bei anderen Gemischen weichen sie aber weit von den experimentellen ab. Diese Abweichungen lassen sich nicht durch fehlerhafte Messungen erklären, wohl aber durch die Inkonstanz des λ bei verschiedenen Konzentrationen. Daher ist die Dampfdruckformel in der bisherigen

Tabelle VII.

1. Chloroform-Schwefelkohlenstoff.

CS_2	0° gem.	0° ber.	0° Proz.	20° gem.	20° ber.	20° Proz.	40° gem.	40° ber.	40° Proz.	60° gem.	60° ber.	60° Proz.
0,1	75,7	79,8	5,4	184	194	5,4	418	426	1,9	825	832	0,8
0,2	88,8	92,2	3,8	216	218,5	1,2	463	471	1,7	887	896	1,0
0,3	99,3	101,2	1,9	237	238	0,4	504,5	507	0,5	943	951	0,8
0,4	106,5	108,1	1,5	255	253	0,8	537	536	0,2	992	998	0,6
0,5	113,4	113,4		266	266		561	561		1038	1038	
0,6	119,1	117,6	1,3	277	276,5	0,2	584	581,5	0,4	1077	1072	0,5
0,7	121,5	122,0	0,4	285,5	285,5	0,0	599,5	599	0,1	1106	1102	0,4
0,8	123,3	123,5	0,2	294	292,5	0,5	615	613	0,3	1128	1127	0,1
0,9	124,4	125,1	0,6	298	298	0,0	624	623,5	0,1	1147	1147	0,0
			1,9			1,1			0,7			0,5

2. Benzol-Schwefelkohlenstoff.

CS_2	0° gem.	0° ber.	0° Proz.	20° gem.	20° ber.	20° Proz.	40° gem.	40° ber.	40° Proz.	60° gem.	60° ber.	60° Proz.
0,1	44,3	47,1	6,3	108	110,5	2,3	248	246	0,8	503	503	0,0
0,2	59,6	62,3	4,5	139	139,5	0,4	300	300	0,0	595	599	0,7
0,3	71,9	73,9	2,8	166	164,5	0,9	349	348	0,3	681	686	0,7
0,4	80,4	83,3	3,6	188	186,5	0,8	390	391	0,3	762	764	0,3
0,5	91,3	91,3		207	207		432	432		838	838	
0,6	99,8	98,4	1,4	228	226	0,9	471	470	0,2	909	907	0,2
0,7	109,0	105,0	3,7	245	243	0,8	512	508	0,8	982	973	0,9
0,8	116,7	111,5	4,5	264	261,5	1,0	550	544	1,1	1045	1037	0,8
0,9	122,5	118,1	3,6	282	279	1,0	588	580	1,4	1107	1101	0,5
			3,8			1,0			0,6			0,5

3. Benzol-Methylalkohol.

CH_3OH	0° gem.	0° ber.	0° Proz.	20° gem.	20° ber.	20° Proz.	40° gem.	40° ber.	40° Proz.	60° gem.	60° ber.	60° Proz.
0,1	36,4	41,5	14,0	106	122,4	15,5	270	298	10,4	622	660	6,1
0,2	44,1	48,1	9,1	128	139,4	8,9	335	343	2,4	742	768	3,5
0,3	48,5	48,8	0,6	138	144,5	4,3	354	358	1,3	802	805	0,4
0,4	48,8	49,0	0,4	143	144,8	1,3	360	361	0,4	811	812	0,2
0,5	49,1	49,1		145	145		363	363		816	816	
0,6	49,2	49,0	0,4	145	144,7	0,2	365	362	0,7	827	815	1,5
0,7	48,6	48,9	0,6	144	144,6	0,4	362	362	0,0	824	814	1,2
0,8	48,3	47,0	2,7	141	141,3	0,2	350	354	1,1	782	800	2,3
0,9	44,2	43,5	1,6	124	129,2	4,2	319	328	2,8	718	747	4,1
			3,7			4,4			2,4			2,4

4. Benzol—Propylalkohol.

C_3H_8O	0° gem.	0° ber.	0° Proz.	20° gem.	20° ber.	20° Proz.	40° gem.	40° ber.	40° Proz.	60° gem.	60° ber.	60° Proz.
0,1	27,5	26,8	2,5	79,1	76,7	3,0	198	190,5	4,3	428	418	2,3
0,2	27,7	26,3	5,1	81,1	76,0	6,3	203	191,5	5,7	437	423	3,2
0,3	27,2	26,1	4,0	80,8	75,4	6,7	202	190	5,9	434	421	3,0
0,4	27,0	26,1	3,3	78,0	74,9	4,0	196	188,5	3,8	423	416	1,6
0,5	26,5	26,5		75,1	75,1		188	188		410	410	
0,6	25,9	26,9	3,9	72,2	75,0	3,9	178,5	186	4,2	393	400	1,8
0,7	24,9	27,1	8,8	65,5	74,1	13,1	166	182	9,6	368	385	4,6
0,8	23,2	25,6	10,3	56,8	68,8	21,3	149	168,5	13,1	331	352	6,3
0,9	18,1	19,7	8,9	42,2	53,3	26,3	121	133,5	10,3	276	287	4,0
			5,9			10,6			7,1			3,5

5. Aceton—Chloroform.

$CHCl_3$	0° gem.	0° ber.	0° Proz.	20° gem.	20° ber.	20° Proz.	40° gem.	40° ber.	40° Proz.	50° gem.	50° ber.	50° Proz.
0,1	65,1	65,0	0,2	170	168,5	0,9	402	394	2,0	581	580	0,2
0,2	61,5	60,9	1,0	160	156,5	2,2	376	369	1,9	546	543	0,5
0,3	57,5	57,4	0,2	150	145,5	3,0	352	346	1,7	509	510	0,2
0,4	54,2	54,8	1,1	141	138	2,1	329	330	0,3	485	486	0,2
0,5	53,2	53,2		133,5	133,5		320	320		471	471	
0,6	53,5	52,9	1,1	135	133	1,5	321	318	0,9	476	468	1,7
0,7	54,0	53,7	0,6	138,5	136	1,8	328	323	1,5	489	474	3,1
0,8	55,8	55,6	0,4	147	142,5	3,1	342	334	2,3	508	490	3,5
0,9	58,0	58,1	0,2	152	151	0,7	352	350	0,6	522	513	1,7
			0,6			1,9			1,4			1,4

6. Benzol—Äthylacetat.

$C_4H_8O_2$	0° gem.	0° ber.	0° Proz.	20° gem.	20° ber.	20° Proz.	40° gem.	40° ber.	40° Proz.	60° gem.	60° ber.	60° Proz.
0,1	26,9	27,2	1,1	86,3	93,4	8,2	211,6	229,8	8,6	439	461	5,0
0,2	27,0	27,35	1,3	95,8	101,6	6,1	234,3	251,5	7,3	484	498	2,9
0,3	27,0	27,4	1,5	103,4	105,4	1,9	255,1	261,9	2,7	517	518,5	0,3
0,4	27,1	27,35	0,9	106,5	106,8	0,3	266,3	266,0	0,1	531	528,5	0,5
0,5	27,2	27,2		107,3	107,3		267,8	267,8		533	533	
0,6	27,1	26,9	0,7	104,6	106,5	1,8	258,2	266,4	3,2	525,5	531	1,0
0,7	26,9	26,6	1,1	101,3	104,8	3,5	246,3	262,7	6,7	510,5	523,5	2,5
0,8	26,5	26,0	1,9	94,3	100,5	6,6	231,9	252,7	9,0	478,5	506,5	5,9
0,9	26,0	25,4	2,3	83,4	91,5	9,7	213,8	231,9	8,5	445	474,5	6,6
			1,4			4,8			5,8			3,1

7. Aceton—Schwefelkohlenstoff.

CS_2	0° gem.	0° ber.	0° Proz.	20° gem.	20° ber.	20° Proz.	30° gem.	30° ber.	30° Proz.	35° gem.	35° ber.	35° Proz.
0,1	120,5	121,5	0,8	286	298	4,2	418	441	5,5	508	524	3,2
0,2	137	143,5	4,7	325	348	7,1	476	512	7,6	571	606	6,1
0,3	146	152,5	4,5	349	368	5,4	513	542	5,6	615	642	4,4
0,4	152	155	2,0	367	376	2,5	540	554	2,6	644	658	2,2
0,5	156	156		378	378		558	558		664	664	
0,6	159	157,5	0,9	382	379	0,8	566	560	1,1	671	667	0,6
0,7	158,5	156,5	1,3	381	378	0,8	565	558	1,2	667	665	0,3
0,8	157,5	154,5	1,9	371	372	0,3	551	549	0,4	654	653	0,2
0,9	148	146	1,4	353	351	0,6	530	517	2,5	618	615	0,5
			2,2			2,7			3,3			2,2

9. Äther—Chloroform.

$CHCl_3$	10° gem.	10° ber.	10° Proz.	30° gem.	30° ber.	30° Proz.	60° gem.	60° ber.	60° Proz.	100° gem.	100° ber.	100° Proz.
0,1	262	269	2,7	592	598	1,0	2,22	2,19	1,3	6,23	6,19	0,6
0,2	236	244,5	3,6	533	545	2,3	2,03	1,98	2,5	5,74	5,70	0,7
0,3	213	220	3,6	484	492,5	1,8	1,82	1,78	2,2	5,23	5,23	0,0
0,4	192	196	2,1	440	442,5	0,6	1,61	1,59	1,2	4,77	4,79	0,4
0,5	174	174		396	396		1,43	1,43		4,39	4,39	
0,6	154	154	0,0	355,5	355	0,1	1,30	1,30	0,0	4,03	4,05	0,5
0,7	137	136,5	0,4	321	320	0,3	1,20	1,205	0,4	3,74	3,78	1,1
0,8	124	122	1,6	288	291	1,0	1,13	1,145	1,3	3,52	3,57	1,4
0,9	110	110,5	0,5	264	269	1,9	1,11	1,115	0,5	3,38	3,42	1,2
			1,8			1,1			1,2			0,7

11. Propylalkohol—Wasser.

H_2O	30,4° gem.	30,4° ber.	30,4° Proz.	49,2° gem.	49,2° ber.	49,2° Proz.	66° gem.	66° ber.	66° Proz.	79,8° gem.	79,8° ber.	79,8° Proz.
0,1		39,4		109,4	118,9	8,7	238	257,5	8,2	438	474	8,2
0,2		44,2		123,6	131,8	6,6	265,5	284	7,0	488	518	6,1
0,3		46,1		132,2	137,0	3,6	284	295	3,9	516	537	4,0
0,4	46,6	46,7	0,2	137,2	138,5	0,9	294	298	1,4	535	543	1,5
0,5	47,0	47,0		139,2	139,2		299,5	299,5		545	545	
0,6	47,0	46,9	0,2	139,6	138,6	0,7	300,5	298	0,8	548	542	1,1
0,7	47,0	46,5	1,1	139,2	137,2	1,4	299	294,5	1,5	546	534	2,2
0,8	47,0	45,1	4,0	139,0	132,2	4,9	297	283	4,7	541	512	5,4
0,9	46,2	41,3	10,6	137,0	119,9	12,5	293,5	256	12,7	533	462	13,3
			3,2			4,9			5,0			5,2

12. Äthylalkohol—Wasser.

H_2O	39,8° gem.	39,8° ber.	39,8° Proz.	54,8° gem.	54,8° ber.	54,8° Proz.	74,5° gem.	74,5° ber.	74,5° Proz.
0,1	131,2	131,8	0,5	276	279	1,1	654,5	664	1,4
0,2	129,8	131,2	1,1	274	277	1,1	652	662	1,5
0,3	127,5	129,1	1,3	269,5	272,5	1,1	644	652	1,2
0,4	125,3	126,0	0,6	264	266	0,8	633	637	0,6
0,5	122,3	122,3		258	258		618	618	
0,6	117,8	117,1	0,6	250	246,5	1,4	599	592	1,2
0,7	112,5	110,1	2,1	240,5	232	3,5	575	557	3,1
0,8	105,5	99,2	6,0	227,5	209	8,1	543	503	7,4
0,9	90,5	82,0	9,4	198	173,5	12,4	482	420	12,9
			2,7			3,7			3,7

13. Methylalkohol—Wasser.

H_2O	39,9° gem.	39,9° ber.	39,9° Proz.	49,8 gem.	49,8 ber.	49,8 Proz.	59,4° gem.	59,4° ber.	59,4° Proz.
0,1	243	244	0,4	375	380	1,3	573	573	0,0
0,2	226	227	0,4	348	355	2,0	535	539	0,7
0,3	209	211	1,0	322	331	2,8	500	504	0,8
0,4	193	194	0,5	300	306	2,0	466	468	0,4
0,5	177	177		280	280		431	431	
0,6	160	158	1,2	255	252	1,2	394	390	1,0
0,7	142	138	2,8	228	221	3,1	354	344	2,8
0,8	120	115	4,2	191	185	3,1	306	290	5,2
0,9	90	87	3,3	147	143	2,7	244	225	7,8
			1,7			2,3			2,3

14. Tetrachlorkohlenstoff—Äthylalkohol.

C_2H_5OH	34,8° gem.	34,8° ber.	34,8° Proz.	50° gem.	50° ber.	50° Proz.	60° gem.	60° ber.	60° Proz.	66° gem.	66° ber.	66° Proz.
0,1	222	208	6,3	416	388	6,7	606	569	6,1	750	697	6,3
0,2	225	220,5	2,0	428	417	2,6	630	617	2,1	780	760	2,6
0,3	226	223,5	1,1	430,5	426,5	1,0	636	634	0,3	786	782	0,5
0,4	225,8	223,5	1,0	430	427	0,7	637	636	0,2	788,5	787	0,2
0,5	223,5	223,5		427,5	427,5		637	637		788,5	788,5	
0,6	218	222	1,8	420	424,5	1,1	625	633	1,3	777	783,5	0,9
0,7	208	219,5	5,5	405	419,5	3,6	602	626	4,0	754	774	2,7
0,8	188,5	208	10,3	374	399,5	6,8	562	599	6,6	708	741	4,6
0,9	156	177	13,5	317	347	9,5	487	526	8,0	614	657	7,0
			5,2			4,0			3,6			3,1

Abweichung der experimentellen Daten zwischen den Messungen von G. C. Schmidt und A. Schulze.

CCl_4	Benzol—Tetrachlorkohlenstoff									Aceton—Chloroform		
	10^0			30^0			40^0			30^0		
	Schulze	Schmidt	Proz.	Schulze	Schmidt	Proz.	Schulze	Schmidt	Proz.	Schulze	Schmidt	Proz.
0,0	44,6	46,2	3,5	115,8	122	5,1	177,3	187	5,2	281	283	0,7
0,2	50,0	51,7	3,3	123,9	126	1,7	187,8	191,5	1,9	248,8	252	1,3
0,4	54,3	53,4	1,7	130,2	129	0,9	196,0	198	1,0	221,7	221	0,3
0,5	56,4	54,0	4,1	132,6	132	0,5	199,3	202	1,3	212,1	209	1,5
0,6	58,2	54,8	6,2	134,7	133	1,3	201,8	204,5	1,3	205,2	213	3,7
0,8	61,3	56,5	8,5	137,6	139	1,0	205,5	210	2,1	218,6	232	5,8
1,0	62,4	57,3	8,9	138,1	141,4	2,3	206,6	213	3,0	247,2	253	2,3
			5,2			1,8			2,3			2,2

Form nicht geeignet, als quantitativ genaue Darstellung der Messungen angesehen zu werden.

Die Heitlersche Theorie läßt sich auch auf andere Weise prüfen. Für teilweise mischbare Flüssigkeiten läßt sich aus den zwei Gleichungen, welche das Gleichgewicht der beiden flüssigen Phasen bestimmen, der obere kritische Entmischungspunkt bestimmen, wenn man die Bedingungen anwendet, die für ihn gelten:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} = 0 . ^{1)}$$

Nach einigen Umformungen ergibt sich für die kritische Temperatur $T_k = \frac{-\lambda}{2R}$, für die kritische Konzentration $x_k = 0,5$.

Mischungen mit positivem λ müssen also bei allen Temperaturen völlig mischbar sein. Die Formel ist die Grundlage für alle weiteren Ableitungen und ihre Richtigkeit von größter Bedeutung. Für ihre Nachprüfung fehlte es leider an genügend experimentellem Material. Denn von den meisten Gemischen, deren Entmischungskurve bekannt ist, sind die Dampfdrucke nicht gemessen und umgekehrt. Um für die Prüfung der T_k-Formel noch mehr experimentelles Material zu haben, wurden von mir folgende vier Gemische untersucht: Aceton—Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff—Äthylalkohol, Benzol—Propylalkohol und Benzol—Methylalkohol. Leider ließ sich nur von dem Gemisch Aceton—Schwefelkohlenstoff die Entmischungskurve feststellen, da sie bei den anderen von der Kristallisationskurve des Tetrachlorkohlenstoffs bzw. Benzols verdeckt wurde. Daher ließ sich für die letzteren nur feststellen, daß sich der obere Entmischungspunkt unterhalb der Kristallisationstemperatur mit der wahrscheinlichen Konzentration $x = 0,5$ befinden muß. — Die Versuchsanordnung und Tabelle der Messungen befinden sich am Schluß der Arbeit. — So war es nur möglich, 10 Gemische zu finden, deren berechnetes T_k mit dem gemessenen verglichen werden konnte. Tabelle VIII enthält die Werte. Das Resultat ist eindeutig. Alle berechneten Temperaturen liegen viel höher als die gemessenen. Die Abweichung geht über etwaige Versuchsfehler weit hinaus. Die Abweichungen der gemessenen Temperaturen bei verschiedenen Forschern betragen bei Phenol—Wasser im Maximum $3,5^0$, bei Anilin—Cyclohexan sogar $8,5^0$, aber die Differenz zwischen berechneten und gemessenen ist ein Vielfaches davon. Die aus den gemessenen Mischungswärmen berechneten T_k liegen einmal oberhalb, einmal unterhalb der gemessenen T_k. Die gemessenen kritischen Konzentrationen x_k kommen zum Teil ganz gut an den berechneten Wert 0,5 heran, viele haben aber auch stark davon abweichende Werte, ganz besonders die Wassergemische 9 und 10, was nach der Ausnahmestellung, die sie bei den anderen Erscheinungen zeigten, nicht verwunderlich erscheint.

Da die Formel zur Berechnung des oberen kritischen Entmischungspunktes nicht stimmt, erübrigt es sich, auf die anderen Gleichungen und Formeln für die Mischbarkeit, die Mischungskurve, die Lage und das Verschwinden der Dampfdruckmaxima und -minima näher einzugehen und nachzuprüfen. Die Unrichtigkeit des T_k-Wertes würde überall denselben Fehler hervorrufen.

1) Kuenen, Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen.

Tabelle VIII.

1. Aceton—Schwefelkohlenstoff.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	$-15,1^0$ $-0,8^0$ $-5,4^0$ $-12,6^0$	$+63^0$	$-42,5^0$

x_k	ber.	exper.
	0,5	0,425 Aceton

2. Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	$+32,0^0$ $+35,2^0$ $+31,1^0$ $+32,7^0$	$-117,4^0$	$-24,4^0$

x_k	ber.	exper.
	0,5	0,75 CS_2

3. Anilin—Amylen.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	$+73,3^0$ $+67,7^0$ $+82,9^0$	—	$+14,5^0$

x	ber.	exper.
	0,5	0,445 Anilin

4. Anilin—Cyclohexan.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	$+59,5^0$	—	$+32,37^0$ $+41^0$

x_k	ber.	exper
	0,5	0,472 Anilin

5. Hexan—Anilin.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	$+99,7^0$	—	$+69^0$

6. Tetrachlorkohlenstoff—Äthylalkohol.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	$+23,7^0$ $+29,8^0$ $+36,8^0$ $+31,7^0$	—	unterhalb -39^0

7. Benzol—Propylalkohol.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	$+34,0^0$ $+27,7^0$ $+27,8^0$	$-58,4^0$	unterhalb -3^0

8. Benzol—Methylalkohol.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	$+6,9^0$ $+34,0^0$ $+36,1^0$ $+64,2^0$	$-139,3^0$	unterhalb 0^0

9. Phenol—Wasser.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	$+63,4^0$ $+85,3^0$	—	$+65,3^0$ $+66^0$ $+68,8^0$

x_k	ber.	exper.
	0,5	0,09 Phenol.

10. Buttersäure—Wasser.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	$+82,3^0$ $+95,6^0$	—	$-2,3^0$ $-3,8^0$

x_k	ber.	exper.
	0,5	0,12 Buttersäure

4. Versuchsanordnung zur Messung der Entmischungs- und Kristallisationskurven.

Die für die Gemische notwendigen Flüssigkeiten wurden als rein bezogen, dann mehrere Wochen lang auf Kalk gesetzt, um das Wasser nach Möglichkeit herauszubekommen, und dann kurz vor Beginn der Messungen vorsichtig überdestilliert. Darauf wurden die Flüssigkeiten in kleine, durch Korken verschlossene, Reagenzgläser gefüllt und ihr Mischungsverhältnis durch Wägen festgestellt. Die Versuchsanordnung war folgende: Es wurde ein großes weites Reagenzglas ganz mit Hexan gefüllt und mit einem Korken verschlossen, durch dessen Durchbohrung die kleinen Reagenzgläser geschoben werden konnten. Das Glas mit dem Hexan, das als Mantelflüssigkeit diente, wurde am oberen Ende durch ein Stativ gehalten. Im kleinen und großen Reagenzglas befanden sich zwei am unteren Ende spiralförmig gebogene Kupferdrähte als Rührer, die zusammen betätigt wurden. In das kleine Glas wurde außerdem ein Thermometer gestellt und das Glas oben abgedichtet, um ein Verdunsten der Mischung zu verhüten. Bei den Gemischen Benzol—Propylalkohol und Benzol—Methylalkohol wurde ein Quecksilberthermometer mit $^1/_5$ Gradeinteilung, bei den beiden anderen ein genau geeichtes Pentanthermometer mit Gradteilung benutzt. Es wurde dann in ein hohes zylindrisches Dewargefäß etwas flüssige Luft gefüllt und über das große Reagenzglas geschoben, das gerade hineinpaßte. Dadurch wurde unter stetem Rühren eine Abkühlung herbeigeführt, die schnell oder langsam vonstatten ging, je nachdem man das

Dewargefäß mehr oder weniger darüberschob. Ebenso konnte die Schnelligkeit der Erwärmung reguliert werden, die übrigens durch die große Hexanmenge sehr verlangsamt wurde. Schwierig war nur die Beobachtung des Flüssigkeitsgemisches, weil sich der Teil des Hexangefäßes, der aus dem Dewargefäß herausragte, mit Rauhreif beschlug und so die Durchsichtigkeit für das innere Gefäß unmöglich machte. — Die Hexanfüllung stand höher als die zu untersuchende Flüssigkeit. — Mit einer sehr kleinen Gasflamme, die aus einer zur Kapillare ausgezogenen Glasröhre strömte, wurde ein schmaler Streifen des Rauhreifes in durchsichtiges Eis umgeschmolzen, wobei die Erwärmung minimal war. Sowohl beim Abkühlen wurde die eintretende zweite flüssige Phase bzw. Kristallisation beobachtet als auch beim Erwärmen das Verschwinden derselben. Die Messungen wurden mehrmals bei einer Mischung durchgeführt und aus den Resultaten das Mittel genommen. Tabelle IX enthält die Messungen.

Tabelle IX.

Aceton—Schwefelkohlenstoff

Aceton Proz.	Temperatur
14,8	−55
28,7	−45
41,2	−42,5
46,0	−42,5
51,4	−43,5
61,8	−52
78,4	−72

Tetrachlorkalk—Äthylalkohol

CCl_4 Proz.	Temperatur
26,4	−58,5
31,7	−52,5
49,1	−39
50,8	−38
57,7	−35
70,8	−30

Benzol—Propylalkohol

C_6H_6 Proz.	Temperatur
33,7	−9
45,1	−4,4
48,1	−3,6
53,6	−2,3
59,4	−1,2
64,7	−0,3
71,8	+0,8

Benzol—Methylalkohol

C_6H_6 Proz.	Temperatur
23,1	−6,8
30,1	−3,8
37,9	−1,6
42,8	−0,6
59,7	+2,0
62,9	+2,3

Für die Messungen kam es darauf an, daß in der Nähe des fraglichen Temperaturpunktes die Abkühlung bzw. Erwärmung möglichst langsam vor sich ging, damit das Thermometer folgen konnte, was besonders für das Pentanthermometer wichtig war.

Bei dem Gemisch Aceton—Schwefelkohlenstoff konnte die kritische Trübung[1]), die der eigentlichen Entmischung manchmal vorauszugehen pflegt, gut beobachtet werden. Ebenso gilt für dieses Gemisch die Regel vom geraden Durchmesser.

1) Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung S. 31.

Zusammenfassung.

Die Heitlersche Theorie, deren Vorzug vor den anderen darin zu sehen ist, daß sie von anschaulichen Vorstellungen über die Molekularstruktur ausgeht und alles unter einen einheitlichen Gesichtspunkt bringt, führt zu einfachen und quantitativ auszuwertenden Formeln, die teilweise eine brauchbare Annäherung an die Erfahrung darstellen. Wie jedoch die Kritik der Ansätze vermuten ließ und die experimentelle Nachprüfung bestätigt, ist die Theorie in ihrer jetzigen ursprünglichen Form nicht imstande, allgemein eine zahlenmäßig genaue Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse zu liefern, wenn sie auch im einzelnen gute Resultate gibt. Es steht jedoch zu hoffen, daß ein weiterer Ausbau der Theorie unter Vermeidung der Voraussetzungen, die sich als unrichtig erwiesen haben, und unter stärkerer Berücksichtigung der individuellen Eigenschaften der Komponenten die erwünschte quantitative Erfassung dieses schwierigen Gebietes ermöglichen läßt.

Literatur.

Dampfdrucke:

Benzol—Schwefelkohlenstoff, Benzol—Methylalkohol, Aceton—Schwefelkohlenstoff, Chloroform—Aceton, Benzol—Tetrachlorkohlenstoff, Äther—Chloroform, Benzol—Propylalkohol, Chloroform—Schwefelkohlenstoff, Benzol—Äthylacetat:

G. C. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 221, 1926.

Methyalkohol-Wasser, Äthylalkohol-, Propylalkohol-Wasser:

Wrewsky, Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 14, 1913.

Schwefelkohlenstoff—Methylal, Äthyljodid—Äthylacetat, Aceton—Schwefelkohlenstoff, Chloroform—Aceton:

Zawidsky, Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 129, 1900.

Cyclohexan—Anilin, Hexan—Anilin:

Konstamm, Kon. Ak. Wetenschapp. **19** II, 1022, 1910.

Chloroform—Aceton, Benzol—Tetrachlorkohlenstoff:

Schulze, Zeitschr. f. phys. Chem. **93**, 368, 1919; **86**, 317, 1914.

Äthylalkohol—Tetrachlorkohlenstoff, Phenol—Wasser:

Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 451, 1904; **35**, 464, 1900.

Äther—Chloroform:

Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 55, 1913.

Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff:

Burwinkel, Dissertation Münster 1914.

Anilin—Amylen, Buttersäure—Wasser:

Konowalow, Ann. d. Phys. **10**, 360, 1903;

Wied. Ann. **14**, 45, 1881.
Mischungswärmen:
Alkohole—Wasser, Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff:
Landolt-Börnstein 2, S. 1565.
Alle anderen Gemische:
G. C. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 235, 1926.
Mischungskurven:
Landolt-Börnstein 1, S. 751.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Physik. Institut zu Münster i. W. ausgeführt. Meinem hochgeschätzten Lehrer, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt möchte ich für die Anregung und reiche Förderung der Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Auch Herrn Prof. Dr. A. Kratzer bin ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 12. Januar 1929.)

Über Zerstreuung und Brechung der Materiewellen.

Von Hans Bauer.

I. Wellen- und Gruppengeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit vom Kraftfeld, von der Frequenz und von der Ruhmasse des Teilchens (Zerstreuung).

Nach den Vorstellungen der Wellenmechanik ist jedes Massenteilchen mit der Masse m als „Wellenpaket" aufzufassen, dessen Frequenz ν mit der Gesamtenergie W des Teilchens durch die Gleichung zusammenhängt:

$$W = h\nu, \tag{1}$$

wobei $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ ergsec das Plancksche Wirkungsquantum bedeutet. Die Gesamtenergie W setzt sich aus der relativistischen Energie mc^2 und der vom Kraftfelde herrührenden potentiellen Energie V des Teilchens zusammen:

$$W = mc^2 + V. \tag{2}$$

Ist v die Geschwindigkeit des Partikels (Gruppengeschwindigkeit), u die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (Phasengeschwindigkeit) der mit ihm verbundenen Materiewelle, so gilt, wenn wir nur konservative Kräfte voraussetzen, die wellenmechanische Invariante in der Form:

$$mvu = W = h\nu. \tag{3}$$

Für ein zerstreuendes Mittel ist v im allgemeinen von u verschieden und es besteht die Differentialgleichung:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{u} - \frac{\nu}{u^2}\frac{\partial u}{\partial \nu}. \tag{4}$$

Mit Hilfe von (2) und (3) gelingt es, (4) zu integrieren und so Wellengeschwindigkeit u und Gruppengeschwindigkeit v als Funktionen der Frequenz ν und der potentiellen Energie V zu ermitteln. Wir erhalten zunächst aus (2) und (3) durch Division:

$$\frac{c^2}{uv} + \frac{V}{h\nu} = 1. \tag{5}$$

Diese Gleichung ermöglicht die Elimination von v aus (4):

$$\frac{c^2}{uv} = \frac{c^2}{u^2} - \frac{c^2\nu}{u^3}\frac{\partial u}{\partial \nu} = 1 - \frac{V}{h\nu}. \tag{6}$$

Die so gewonnene Differentialgleichung für u allein läßt sich in der Form schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial \nu}\left(\frac{c^2}{u^2}\right) + \frac{2}{\nu}\cdot\frac{c^2}{u^2} - \frac{2}{\nu}\left(1 - \frac{V}{h\nu}\right) = 0. \tag{6'}$$

Ihr allgemeines Integral lautet:

$$\frac{c^2}{u^2} = \frac{1}{\nu^2}\left[C + 2\int^{\nu} \nu\left(1 - \frac{V}{h\nu}\right)d\nu\right]$$

oder

$$\frac{c^2}{u^2} = 1 + \frac{C}{\nu^2} - \frac{2}{h\nu^2}\int^{\nu} V\,d\nu\,, \quad C = \text{Integr.-Konst.} \tag{7}$$

Wir finden die zugehörige Lösung für v mit Benutzung von Gleichung (5), der wir zu diesem Zwecke die Gestalt geben:

$$\frac{c^2}{u^2}\cdot\frac{c^2}{v^2} = \left(1 - \frac{V}{h\nu}\right)^2. \tag{5'}$$

Wir erhalten so:

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{1 + \dfrac{C}{\nu^2} - \dfrac{2}{h\nu^2}\displaystyle\int^{\nu} V\,d\nu}{\left(1 - \dfrac{V}{h\nu}\right)^2}. \tag{8}$$

Da die potentielle Energie V als reine Ortsfunktion von der Frequenz ν unabhängig ist, ergeben sich schließlich die Lösungen:

$$\frac{c^2}{u^2} = 1 - \frac{2V}{h\nu} + \frac{C}{\nu^2} \tag{7'}$$

und

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{1 - \dfrac{2V}{h\nu} + \dfrac{C}{\nu^2}}{\left(1 - \dfrac{V}{h\nu}\right)^2}. \tag{8'}$$

Es erübrigt sich noch die Bestimmung der Integrationskonstanten C. Um ihre Bedeutung festzustellen, bilden wir mit Hilfe von (8') unter Beachtung von (1) und (2):

$$1 - \frac{v^2}{c^2} = \frac{V^2 - h^2C}{(h\nu - V)^2} = \frac{V^2 - h^2C}{m^2c^4}$$

und berechnen daraus:

$$m = \frac{\sqrt{V^2 - h^2 C}}{c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \qquad (9)$$

Diese Beziehung wird mit der bekannten Massenformel der speziellen Relativitätstheorie

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \qquad (9')$$

in der m_0 die Ruhmasse des bewegten Teilchens darstellt, identisch, wenn wir

$$V^2 - h^2 C = m_0^2 c^4$$

oder

$$C = \frac{V^2 - m_0^2 c^4}{h^2} \qquad (10)$$

setzen. Ein solches Ergebnis kann natürlich nicht überraschen, steckt doch der relativistische Inhalt schon in den de Broglieschen Grundformeln (2) und (3).

Die Lösungen (7′) und (8′) nehmen somit die Gestalt an:

$$\frac{c^2}{u^2} = 1 - \frac{2V}{h\nu} - \frac{m_0^2 c^4 - V^2}{h^2 \nu^2} = \frac{(h\nu - V)^2 - m_0^2 c^4}{h^2 \nu^2} \qquad (11)$$

[1]

und

$$\frac{v^2}{c^2} = 1 - \frac{m_0^2 c^4}{(h\nu - V)^2}. \qquad (12)$$

Diese Formeln lassen sich auch unmittelbar aus (1), (2) und (3) im Vereine mit (9′) gewinnen mit Umgehung der Differentialgleichung (4)[2].

II. Brechung der Materiewellen.

Wir wenden uns nun zur Untersuchung der Brechung einer Materiewelle beim Übertritte aus dem Vakuum in ein zerstreuendes Mittel. Die auf dieses bezüglichen Größen sollen im folgenden durch einen darübergesetzten Querstrich von jenen unterschieden werden, die sich auf das Vakuum beziehen. Wie in der Optik wollen wir den Einfluß des Mittels auf die eintretende Materiewelle durch einen Brechungsquotienten n kennzeichnen derart, daß

$$\bar{u} = \frac{u}{n} \qquad (13)$$

1) Für die de Broglie-Wellenlänge λ folgt hieraus die Formel:

$$\lambda^2 = \frac{u^2}{\nu^2} = \frac{c^2 h^2}{(h\nu - V)^2 - m_0^2 c^4}.$$

2) Vgl. hiezu: L. de Broglie, Ondes et Mouvements, Paris (Gauthier-Villars), 1926, S. 33f.

wird. Halten wir an der Unveränderlichkeit der Frequenz ν und damit gemäß (1) der Gesamtenergie W des Teilchens bei der Brechung fest, so gelten neben den jetzt auf das Vakuum bezüglichen Gleichungen (2) und (3) für das Mittel die folgenden:

$$W = \bar{m} c^2 + \bar{V} = h\nu \qquad (14)$$

und

$$\bar{m} \bar{v} \bar{u} = W = h\nu. \qquad (15)$$

Aus (2) und (14) erhalten wir einerseits durch Subtraktion:

$$c^2 (\bar{m} - m) = V - \bar{V}, \qquad (16)$$

andererseits durch Division:

$$\frac{\bar{m}}{m} = \frac{h\nu - \bar{V}}{h\nu - V}. \qquad (17)$$

Es liefert ferner (15) in Verbindung mit (3) unter Beachtung von (13):

$$\bar{m} \bar{v} = n m v; \qquad (18)$$

dabei bedeuten

$$m v = G, \quad \bar{m} \bar{v} = \bar{G} \qquad (19)$$

die Bewegungsgrößen des Massenteilchens im Vakuum bzw. Medium, so daß (18) auch in der Form geschrieben werden kann:

$$\bar{G} = n G, \qquad (18')$$

ein Ergebnis, daß mit der Emissions-(Korpuskular-) Theorie des Lichtes im Einklang steht[1]. Aus (17) und (18) folgt sodann:

$$\frac{\bar{v}}{v} = n \frac{m}{\bar{m}} = n \frac{h\nu - V}{h\nu - \bar{V}}. \qquad (20)$$

Ist die Wellengeschwindigkeit u der Materiewelle im Vakuum durch Formel (11) gegeben, so gilt in entsprechender Weise für das Medium:

$$\frac{c^2}{\bar{u}^2} = \frac{(h\nu - \bar{V})^2 - m_0^2 c^4}{h^2 \nu^2}. \qquad (21)$$

Aus (11) und (21) gewinnen wir durch Division für den Brechungsquotienten n die Formel:

$$n^2 = \frac{u^2}{\bar{u}^2} = \frac{(h\nu - \bar{V})^2 - m_0^2 c^4}{(h\nu - V)^2 - m_0^2 c^4}. \qquad (22)$$

Wir gestalten diesen Ausdruck in der folgenden Weise um:

$$n^2 = \frac{\left(\frac{h\nu - \bar{V}}{h\nu - V}\right)^2 - \frac{m_0^2 c^4}{(h\nu - V)^2}}{1 - \frac{m_0^2 c^4}{(h\nu - V)^2}};$$

indem wir von (12) Gebrauch machen, erhalten wir weiter:

$$n^2 = \frac{c^2}{v^2} \cdot \left[\left(\frac{h\nu - \bar{V}}{h\nu - V}\right)^2 - 1 + \frac{v^2}{c^2}\right]$$

1) Vgl. L. Flamm, Die neue Mechanik, Naturwissenschaften **15**, 570, 1927.

oder

$$n^2 = 1 - \frac{c^2}{v^2} \cdot \left[1 - \left(\frac{h\nu - \overline{V}}{h\nu - V}\right)^2\right]. \qquad (22)$$

Die Umformung mit Hilfe von (2) im Vereine mit (1) ergibt ferner:

$$n^2 = 1 - \frac{c^2}{v^2} \cdot \frac{2h\nu(\overline{V} - V) - (\overline{V}^2 - V^2)}{(h\nu - V)^2} =$$

$$= 1 - \frac{c^2}{v^2} \cdot \frac{2(\overline{V} - V)}{mc^2} \cdot \frac{h\nu - \frac{\overline{V} + V}{2}}{h\nu - V}$$

und schließlich:

$$n^2 = 1 - \frac{\overline{V} - V}{\frac{mv^2}{2}} \cdot \left[1 - \frac{\overline{V} - V}{2(h\nu - V)}\right]. \qquad (22'')$$

Wir wollen unsere Aufmerksamkeit noch insbesondere auf den Fall lenken, daß die potentielle Energie V im Vakuum verschwindet:

$$V = 0.$$

Die oben gewonnenen Formeln erfahren hierdurch vielfach eine wesentliche Vereinfachung[1]). Zunächst geht (2) im Vereine mit (1) über in

$$mc^2 = h\nu, \qquad (2')$$

desgleichen (11) und (12) in

$$\frac{c^2}{u^2} = \frac{v^2}{c^2} = 1 - \frac{m_0^2 c^4}{h^2 \nu^2}. \qquad (11')$$

Die Gleichungen (16), (17) und (20) vereinfachen sich zu

$$c^2(\overline{m} - m) = -\overline{V}, \qquad (16')$$

$$\frac{\overline{m}}{m} = 1 - \frac{\overline{V}}{h\nu} \qquad (17')$$

und

$$\frac{\overline{v}}{v} = \frac{n}{1 - \frac{\overline{V}}{h\nu}}. \qquad (20')$$

Für den Brechungsquotienten n ergeben sich nunmehr aus (22) und (22'') die Beziehungen:

$$n^2 = 1 - \frac{2\overline{V}}{h\nu} \cdot \frac{1 - \frac{\overline{V}}{2h\nu}}{1 - \frac{m_0^2 c^4}{h^2 \nu^2}} \qquad (23)$$

und

$$n^2 = 1 - \frac{\overline{V}}{\frac{mv^2}{2}}\left(1 - \frac{\overline{V}}{2h\nu}\right). \qquad (23')$$

1) Vgl. des Verfassers Aufsatz: Die Brechung der Materiewellen vom Standpunkte der speziellen Relativitätstheorie. Zeitschr. f. Physik **52**, 221—224, 1928.

Verlassen wir den relativistischen Standpunkt und rechnen wir in Newtonscher Näherung, so haben wir

$$\overline{V} \ll h\nu = mc^2 \text{ oder } \frac{\overline{V}}{h\nu} \ll 1$$

anzunehmen und es wird der Ausdruck $\frac{mv^2}{2}$ gleich der kinetischen Energie des Teilchens, die wegen des Verschwindens der potentiellen Energie V im Vakuum mit der klassischen Gesamtenergie E des Partikels übereinstimmt:

$$\frac{mv^2}{2} \sim E_{\text{kin}} = E. \qquad (24)$$

Wir erhalten so aus (16') und (17')

$$\overline{m} \sim m, \qquad (17'')$$

aus (20')

$$\overline{v} \sim nv, \qquad (20'')$$

wovon die erstere Gleichung (17'') die Unveränderlichkeit der Masse im Sinne der klassischen Mechanik zum Ausdruck bringt, während (20'') im Falle einer Brechung zum Lote ($n > 1$) auf eine Beschleunigung des Teilchens beim Eintritte in das Mittel hinweist. Gleichung (11') geht mit Beachtung von (2') und (24) über in

$$\frac{c^2}{u^2} = \frac{mv^2}{h\nu} \sim \frac{2E}{h\nu} \text{ oder } u \sim c\sqrt{\frac{h\nu}{2E}}, \qquad (11'')$$

Gleichung (23') in

$$n \sim \sqrt{1 - \frac{\overline{V}}{E}}. \qquad (23'')$$

Aus (11'') und (23'') folgt noch mit Rücksicht auf (13):

$$\overline{u} = \frac{u}{n} \sim c\sqrt{\frac{h\nu}{2(E - \overline{V})}}. \qquad (25)$$

Wie bekannt, wurde Formel (23'') von H. Bethe[1]) aus der Schrödingerschen Differentialgleichung der Materiewellen auf nicht relativistischer Grundlage gefolgert und zur Deutung der Elektronenstreuungsversuche von Davisson und Germer herangezogen, bei der sich die potentielle Energie $\overline{V}$ der Elektronen im *Ni*-Einkristall als negativ, im Mittel einem Potentialgefälle von —14,8 Volt entsprechend, herausstellte. Demgemäß ergibt sich der Brechungsquotient n der Elektronenwellen gemäß (23'') größer als Eins, d. h. ihre Brechung erfolgt beim Eintritte in

1) Über die Streuung von Elektronen an Kristallen. Naturwissenschaften **15**, 786—788, 1927 und **16**, 333—334, 1928. Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen. Ann. d. Phys., **87**, 55—129, 1928.

den Kristall zum Lote, wobei die Elektronen durch das genannte Potentialgefälle in Übereinstimmung mit (20'') beschleunigt werden.

III. Anwendung auf die Lichtquanten (Photonen).

Zum Schlusse wollen wir unser Augenmerk noch auf die feinste Materie, die Lichtquanten oder Photonen, richten. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Ruhmasse verschwindet:

$$m_0^* = 0. \qquad (26)$$

Alle auf Photonen bezüglichen Größen mögen im folgenden durch ein beigesetztes Sternchen hervorgehoben werden. Daß sich die Photonen im Vakuum bei verschwindender potentieller Energie:

$$V^* = 0, \qquad (27)$$

zerstreuungsfrei mit der Lichtgeschwindigkeit c bewegen, steht in der Übereinstimmung mit Gleichung (11'), aus der unter der Voraussetzung (26)

$$u^* = v^* = c \qquad (28)$$

folgt. Für die Masse des Photons gilt gemäß (2'):

$$m^* = \frac{h\nu^*}{c^2}. \qquad (29)$$

Mit Rücksicht auf (27) lassen sich auch die übrigen unter dieser Annahme im Abschnitt II gewonnenen Formeln hierher übertragen, wenn wir noch die Forderung (26) hinzufügen. Wir erhalten so aus (23):

$$n^{*2} = 1 - \frac{2\overline{V^*}}{h\nu^*}\left(1 - \frac{\overline{V^*}}{2h\nu^*}\right) = \left(1 - \frac{\overline{V^*}}{h\nu^*}\right)^2$$

oder

$$n^* = 1 - \frac{\overline{V^*}}{h\nu^*}.\ ^{1)} \qquad (30)$$

Des weiteren gewinnen wir aus (17') und (20') mit Berücksichtigung von (30):

$$\overline{m}^* = m^*\left(1 - \frac{\overline{V^*}}{h\nu^*}\right) = n^* m^* \qquad (31)$$

und

$$\overline{v}^* = \frac{n^* c}{1 - \frac{\overline{V^*}}{h\nu^*}} = c. \qquad (32)$$

1) Demgemäß besteht zwischen dem Brechungsquotienten n^* und der Wellenlänge $\lambda^* = \frac{c}{\nu^*}$ eine lineare Abhängigkeit:

$$n^* = 1 - \frac{\overline{V^*}}{hc}\lambda^*. \qquad (30')$$

Dazu liefert noch (13):

$$\overline{u}^* = \frac{c}{n^*} = \frac{c}{1 - \frac{\overline{V^*}}{h\nu^*}}. \qquad (33)$$

Aus Formel (30) ist zu ersehen, daß bei negativer potentieller Energie ($\overline{V^*} < 0$) der Brechungsquotient n^* mit zunehmender Frequenz ν^* asymptotisch gegen den Wert 1 abnimmt, d. h. daß die Zerstreuung unregelmäßig ist, wie dies im Gebiete kleiner Wellenlängen bei verschiedenen Metallen (*Fe, Co, Ni, Bi, Pt, Ag*) nach Versuchen von A. Kundt, du Bois und Rubens sowie R. S. Minor[1]) der Fall zu sein scheint. Formel (32) zeigt ferner, daß die Gruppengeschwindigkeit $\overline{v}^* = c$ bei der Brechung keine Veränderung erleidet; nur die Phasengeschwindigkeit $\overline{u}^*$ ist, dem Brechungsquotienten n^* entsprechend, gemäß (33) eine andere.

Zusammenfassung.

I. Unter Zugrundelegung der relativistischen Formel (2) für die Gesamtenergie eines Massenteilchens werden Wellen- und Gruppengeschwindigkeit der mit demselben verbundenen de Brogliewelle in ihrer Abhängigkeit vom Kraftfelde, von der Frequenz und von der Ruhmasse des Teilchens ermittelt (Zerstreuung) und so die Formeln (11) und (12) gewonnen. II. Es wird die Brechung der Materiewellen untersucht; für den Brechungsquotienten folgen die Formeln (22) und (22'') bzw. (23) und (23') die in Newtonscher Näherung in die anderweitig bekannte Formel (23'') übergehen. Für die durch die Brechung geänderte Masse und Geschwindigkeit des Teilchens ergeben sich im Laufe der Rechnung die Gleichungen (17) und (20) bzw. (17') und (20'). III. Die erhaltenen Ergebnisse werden auf die Lichtquanten (Photonen) angewendet, die durch das Verschwinden ihrer Ruhmasse gekennzeichnet sind. Für den Brechungsquotienten ergibt sich nunmehr die Formel (30) bzw. (30'). Masse und Geschwindigkeit der Photonen werden durch (31) und (32) bestimmt.

1) Siehe Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., 1926, 2. Bd., 1. Hälfte, S. 240 ff. Vgl. insbesondere R. S. Minor, Ann. d. Phys. **10**, 581—622, 1903.

Wien, II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im November 1928.

(Eingegangen 26. November 1928.)

Zur elektrischen Leitfähigkeit des Carborunds.

Von H. J. Seemann.

1. Einleitung.

Nach den Untersuchungen von H. Ott[1]) besteht zwischen den Gitterstrukturen des Diamants und der kristallisierten Modifikationen des Carborunds enge Strukturverwandtschaft; der einzige Unterschied, der möglicherweise aber sehr tiefgehend sein kann, besteht darin, daß durch eine eigentümliche Drehung der Tetraeder der diamantähnliche Aufbau im Carborundgitter zuweilen unterbrochen ist.

Es liegt die Frage nahe, wie sich diese Strukturverwandtschaft in der elektrischen Leitfähigkeit äußert[2]). Der Diamant ist Nichtleiter, wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen. Der Carborund besitzt dagegen nach den Untersuchungen von O. Weigel[3]) ein beträchtliches Leitvermögen. Weigel fand Abnahme des Widerstandes bei Temperaturerhöhung und schloß aus dem Ausbleiben von Polarisationsspannungen auf metallische Leitung. In krassem Gegensatz hierzu wird der Carborund in einer neueren Arbeit von E. Friederich[4]) als Nichtleiter sowohl bei Zimmertemperatur als auch beim Schmelzpunkt angegeben.

Dieser Widerspruch veranlaßte mich, eine Reihe von Widerstandsmessungen an sechs ausgewählten Carborundkriställchen[5]) vorzunehmen, die, nach Durchsichtigkeit und Färbung beurteilt, verschiedene Reinheitsgrade hatten; neben vier mehr oder weniger durchsichtigen, schwach rauchgrauen Stücken waren zwei glasklare, vollkommen durchsichtige, schwach grüngelb gefärbt. Die Kristalle wurden mit dem Diamanten so gut wie möglich zu rechteckigen Scheibchen von durchschnittlich 4 mm Länge, 1,5 mm Breite zugeschnitten; die Dicke betrug einige $^1/_{10}$ mm. Die Widerstandsmessungen wurden bei Zimmertemperatur und bei -80^0 vorgenommen und können in gewissem Sinne als Ausdehnung der Messungen von Weigel nach der Seite der tiefen Temperaturen betrachtet werden. Über diese Messungen, denen bei Gelegenheit eingehendere Versuche in größerem Rahmen folgen sollen, sei hier in aller Kürze das Wesentliche mitgeteilt.

1) Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 515, 1925; **62**, 201, 1925; **63**, 1, 1926.
2) Vgl. H. J. Seemann, Zeitschr. f. techn. Phys. **9**, 233, 1928, wo derartige Fragen allgemeiner besprochen sind.
3) Göttinger Nachr., math.-physik. Kl. 1915, S. 299.
4) Zeitschr. f. Phys. **31**, 814, 1925.
5) Das Material ist mir von den Vereinigten Carborundum- und Elektrit.-Werken A. G. in Dresden-Reick und den Deutschen Carborundumwerken in Reisholz bei Düsseldorf in dankenswerter Weise überlassen worden.

2. Messung des elektrischen Widerstandes bei Zimmertemperatur und bei -80^0.

Die Kristalle wurden vor der Messung durch Auskochen in Salzsäure gereinigt.

Die Widerstände wurden nach dem gewöhnlichen Kompensationsverfahren gemessen; die Kristalle waren in der gleichen Weise montiert wie bei früheren Versuchen über die Leitfähigkeit von Silizium-Kristallen[1]). Die Kristalle wurden mit Stromstärken von einigen Milliampere (0,5 bis 10 M.A.) belastet; dabei war weder eine nennenswerte Erwärmung durch Joulesche Wärme zu befürchten, noch traten störende Stromschwankungen ein. Die kompensierenden Spannungen lagen zwischen 0,5 und 2 Volt. Unter diesen Bedingungen ließ sich die Kompensation überraschend gut durchführen; die Genauigkeit der Einstellung auf die Nullage des Galvanometers blieb durchweg unterhalb 1 Proz. der Stromstärke im Kristall.

Sämtliche Kristalle zeigten eindeutig Vergrößerung des Widerstandes in tiefer Temperatur, womit der Befund von Weigel auch für tiefe Temperaturen gesichert ist. Für das Verhältnis $\frac{W_{-80^\circ}}{W_{17^\circ}}$ ergaben sich Werte zwischen vier und sechs. Die spezifischen Leitfähigkeiten lassen keinen Zusammenhang mit den Verunreinigungen erkennen[2]), für die man ja auch kein zuverlässiges Maß hat.

Die spezifische Leitfähigkeit des reinsten Kristalles, die zu den besseren gehörte, ergab sich bei Zugrundelegung eines mittleren Widerstandswertes (wegen der Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung) zu rund 0,1 Ω^{-1} cm^{-1}. Das ist ein Wert, der in den Bereich der an festen Elektrolyten gemessenen Leitfähigkeiten fällt.

Bei voller Würdigung der durch die Unvollkommenheit des Versuchsmaterials bedingten Unsicherheit dürfte doch die Leitfähigkeit des Carborunds und die Art seiner Abhängigkeit von der Temperatur gesichert sein.

3. Zur Natur der Elektrizitätsleitung im Carborund.

Auf Grund der ausführlichen Versuche von Weigel und der im Vorstehenden gegebenen Ergänzungen lassen sich über die Natur der Leitfähigkeit des Carborunds die folgenden Aussagen machen.

Gegen elektrolytische Leitung spricht außer dem von Weigel beobachteten Fehlen von Polarisationsspannungen nach Stromdurchgang, das aber nicht zwingend ist, ein weiterer Umstand,

1) H. J. Seemann, Physik. Zeitschr. **28**, 765, 1927.
2) Dies gibt auch Ott an, vgl. Zeitschr. f. Kristallogr. **63**, 17, 1926.

der mehr Beweiskraft beanspruchen darf: Die spezifische Leitfähigkeit elektrolytischer Leiter liegt stets unter 10 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. (So beträgt die größte Leitfähigkeit des festen *AgJ*, das zu den besten Elektrolyten gehört, 2,64 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$). Erreicht oder übersteigt die Leitfähigkeit diesen Wert, so kann kein Ionenleiter vorliegen[1]). Weigel fand zwischen 14° und 1000° Abnahme des Widerstandes um das 10^4fache. Seine Messungen lassen leider eine Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit nicht zu, da die Widerstände nicht potentiometrisch gemessen sind und auch die übrigen dazu gehörigen Daten (Querschnittabmessungen) fehlen. Doch kommt man unter Hinzunahme meiner Messungen selbst bei Annahme ungünstigster Bedingungen zu dem Schluß, daß die Grenze von 10 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ voraussichtlich um Größenordnungen, mithin so weit überschritten wird, daß nur ein unwahrscheinlich hoher Einfluß der Beimengungen die Leitfähigkeit unter diese Grenze herunterdrücken könnte. Und daß die Beimengungen überhaupt in diesem Sinne wirken, ist nach den oben mitgeteilten Ergebnissen kaum anzunehmen, wenigstens nicht in dem für den vorliegenden Zweck erforderlichen Maße.

Ist hiermit elektrolytische Leitung zugunsten metallischer (oder gemischter Leitung) ausgeschlossen, so spricht eine Beobachtung Weigels, dessen ausgezeichneten Untersuchungen wir die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften des Carborunds verdanken, weiterhin für metallische Leitung. Weigel[2]) fand, daß mit steigender Temperatur die optische Absorption von Ultraviolett her immer mehr ins sichtbare Gebiet hineinrückt und der Carborund völlig undurchsichtig wird. Er beobachtete ferner bei Temperaturen von 1500° kontinuierliche Emission im sichtbaren Gebiet. Nach der Maxwellschen Theorie läßt diese Erscheinung auf metallische Leitung schließen, wie J. Königsberger[3]) gezeigt hat.

Den Haupteinwand gegen die hiernach sehr wahrscheinlich gemachte metallische Leitung des Carborunds dürfte die Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung liefern. Hierzu sei noch eine Bemerkung gestattet. Bekanntlich sind diese Widerstandsänderungen irreversibel. Ich habe gefunden, daß dies nur bei kleinen Spannungen (unter 1 Volt etwa) zutrifft. Bei höheren Spannungen über 1 Volt fallen die Widerstandswerte, die man z. B. bei Zimmertemperatur vor und nach Abkühlung auf —80° mißt, nahe zusammen. Derartige Schwankungen sind auch bei meinen früheren Messungen[4]) an Siliziumkristallen aufgetreten und wurden dort wohl zutreffend auf Oberflächenwirkungen zurückgeführt. Wahrscheinlich trifft dies auch hier zu. Ob nun aber die Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung eine eigentümliche Wirkung des Leitungsmechanismus in solchen Stoffen ist, steht dahin.

1) Vgl. G. v. Hevesy, Handb. d. Phys. **13**, 267, 1928.
2) l. c. S. 285.
3) Physik. Zeitschr. **14**, 643, 1913.
4) l. c. S. 766.

Aus den vorstehenden Darlegungen möchte ich doch — unter den mehrmals angedeuteten Vorbehalten — schließen, daß beim Carborund ein Halbleiter im Sinne der Theorie von Königsberger vorliegt[1]). Diese Leitergruppe verdient besonders im Hinblick auf die eingangs betonten Strukturzusammenhänge weitere Untersuchung. Vor allem die Verbindungen der Metalle der vierten Vertikalreihe des periodischen Systems (*Si*, *C*, usf.)[2]), zu denen der Carborund gehört, ferner die geometrisch gleich gebauten Verbindungen wie *AlN* sind wichtige Objekte zum Studium der Bindungsverhältnisse und können sehr wohl auch wertvolle Zusammenhänge mit dem eigentlichen metallischen Zustand liefern[3]).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich auch an dieser Stelle für die Bewilligung eines Forschungsstipendiums.

1) Dabei bleibt allerdings die Frage nach dem Widerstandsminimum offen.
2) Über deren elektrische Leitfähigkeit vgl. H. J. Seemann, Physik. Zeitschr. **29**, 94, 1928.
3) Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Ott, München für freundliche Mitteilungen verbindlichst danken.

Marburg, 15. Januar 1929.

(Eingegangen 17. Januar 1929.)

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Greifswald Dr. Georg Mierdel für Physik und Dr. Hermann Backhaus für reine und angewandte Physik (letzterer mit einem Lehrauftrag für angewandte Physik), an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Andreas Gyemant, Physiker bei den Siemens-Schuckertwerken.

Ernannt: Der ord. Professor an der Landwirtschaftlichen Hochschule Weihenstephan Professor Dr. B. Bleyer zum ord. Professer für angewandte und pharmazeutische Chemie an der Universität München, der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Fritz Paneth zum ord. Professor der Chemie an der Universität Königsberg, der Privatdozent für Physik Dr. Hermann Senftleben an der Universität Breslau zum a. o. Professor, Dr. K. Lark-Horovitz zum ord. Professor der Physik und Vorstand des physikalischen Forschungslaboratoriums der Purdue University in Lafayette Ind.

In den Ruhestand: Der Dozent für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Professor Dr. Ludwig Storch.

Ehrung: Dem Begründer der Achema (Ausstellung für chemisches Apparatewesen) Dr. Ing. Max Buchner die Würde eines Ehrensenators der Technischen Hochschule Braunschweig verliehen.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig. Druck von August Pries in Leipzig.